

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-509475

(43) 公表日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 4/40

C 0 8 F 4/40

4/06

4/06

12/08

12/08

20/10

20/10

297/00

297/00

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 99 頁)

(21) 出願番号 特願平8-529428
 (86) (22) 出願日 平成8年(1996) 3月19日
 (85) 翻訳文提出日 平成9年(1997) 9月30日
 (86) 国際出願番号 PCT/US96/03302
 (87) 国際公開番号 WO96/30421
 (87) 国際公開日 平成8年(1996) 10月3日
 (31) 優先権主張番号 08/414, 415
 (32) 優先日 1995年3月31日
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 マティヤスゼウスキー, クルズィスソフ
 アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15213
 ビッツバーグ フィフス アヴェニュー
 4400 デパートメント オブ ケミストリ
 カーネギーメロン ユニヴァーシティ
 ー

(71) 出願人 ワン, チン-シャン
 アメリカ合衆国 イリノイ 60563 ナバ
 ーヴィル ウェスターミニスター ドライ
 ヴ #106 1611

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子 (または基) 移動・ラジカル重合に基づく新規な共重合体および新規な重合方法

(57) 【要約】

遷移金属(例えば、Cu(I)/Cu(II))との間のレドックス反応に基づく新しい重合方法(原子移動ラジカル重合または ATRP)は、スチレン、(メタ)アクリレートおよび他のラジカル重合化単量体の"リビング"または制御ラジカル重合を提供する。モデルハロゲン原子移動前駆体(開始剤)として様々な簡単な有機ハロゲン化物を使用し、モデルハロゲン原子移動促進剤(触媒)として遷移金属錯体を使用して、"リビング"ラジカル重合を行うと、 $\Delta[M]/[I]_0$ ($M_n/10^4$ 以上)により予め決められた数平均分子量および驚くほど狭い分子量分布 (M_w/M_n) 1.15 を有する(共)重合体を得られる。ATRPにフリーラジカル中間生成物が関与することは、末端基の分析および重合の立体化学により立証される。さらに、様々なトポロジーを有する重合体[例えば、ブロック、ランダム、星型、末端官能性、連鎖中官能性の共重合体(例えば、スチレンと(メタ)アクリル酸メチルの共重合体など)]は本発明方法を使って合成された。本発明の範囲内である重合生成物はプラスチック、エラストマー、接着剤、乳化剤、熱可塑性エラストマーなどとして広く使用される。

【特許請求の範囲】

1. 下記の工程が含まれる原子または基移動ラジカル重合方法。

ラジカル移動可能な原子または基、遷移金属化合物および(共)重合体を形成するための配位子を有する開始剤の存在下で1個以上のラジカル重合可能な単量体を重合化するが、前記遷移金属化合物は前記開始剤でレドックスサイクルに加わり、固定された重合体連鎖に入り込むことが可能であり、前記配位子は遷移金属に σ 結合で配位結合できるN、O、PまたはS含有化合物、または遷移金属に π 結合で配位結合できる炭素含有化合物であり、遷移金属と成長する重合体ラジカルとの間で直接結合は形成されない工程；および

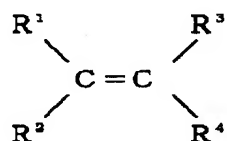
形成された(共)重合体の単離する工程

2. 前記単量体、前記開始剤、前記遷移金属化合物および前記配位子の量は成長するラジカルが前記重合化の間に 10^{-9} mol/Lから 10^{-6} mol/Lの範囲の濃度で含まれ、固定された重合体連鎖は前記重合化の間に 10^{-4} mol/Lから1 mol/Lまでの範囲の濃度で含まれることを特徴とする請求項1の方法。

3. 前記成長するラジカルの濃度が 10^{-8} mol/Lから 10^{-4} mol/Lまでの範囲であることを特徴とする請求項2の方法。

4. 前記固定された重合体連鎖の濃度が 10^{-4} mol/Lから1 mol/Lまでの範囲であることを特徴とする請求項2の方法。

5. 前記単量体が下記式：



(式中 R^1 と R^2 は水素、ハロゲン、 CN 、 CF_3 、1個から20個の炭素原子を有するストレートまたは分岐アルキル、2個から10個の炭素原子を有する α 、 β -不飽和ストレートまたは分岐アルケニルまたはアルキニル、1個のハロゲンで置換された2個から6個の炭素原子を有する α 、 β 不飽和ストレートまたは分岐アルケニル、 C_3-C_8 のシクロアルキル、ヘテロシクリル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)N^6R^7$ 、および $YC(=Y)$)

R^8 から成る部類から別個に選ばれるが、その場合にYは NR^8 またはOでもよく； R^5 は1個から20個の炭素原子を有するアルキル、1個から20個の炭素原子を有するアルコキシ、アリーロキシまたはヘテロシクリロキシであり； R^6 および R^7 は別個に水素または1個から20個の炭素原子を有するアルキルであるか、または R^6 と R^7 は結合されて2個から5個の炭素原子を有するアルキレン基を形成し、3員または6員の環状を形成してもよく； R^8 は水素、ストレートまたは分枝の C_1-C_{20} のアルキルまたはアリールであり； R^3 および R^4 は水素、ハロゲン、 C_1-C_6 アルキルおよび $COOR^9$ から成る部類から別個に選ばれ、 R^9 は水素、アルカリ金属または C_1-C_6 アルキル基であり；または R^1 および R^2 は結合された式 $(CH_2)_{n'}$ の基、または式 $C(=O)-Y-C(=O)$ の基であり、その場合に n' は2から6までの範囲であり、前記基 $(CH_2)_n$ は1から $2n'$ のハロゲン原子または C_1-C_4 のアルキル基で置換されてもよく、Yは上記に定義されたとおりであり；

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の内の少なくとも2個はHまたはハロゲンである)
で表されることを特徴とする請求項1の方法。

6. 前記開始剤が下記式：



(式中XはCl, Br, I, OR^{10} , SR^{14} , SeR^{14} , $OP(=O)R^{14}$, $OP(=O)(OR^{14})_2$, $OP(=O)OR^{14}$, $O-N(R^{14})_2$, および $S-C(=S)N(R^{14})_2$ から成る部類から選ばれ； R^{10} は1から20個の炭素原子を有するアルキルであり、水素原子のそれぞれは別個にハロゲン化物により置換されてもよく； R^{14} はアリール基またはストレートまたは分岐の C_1-C_{20} のアルキル基であり； $N(R^{14})_2$ 基が存在する場合は、2個の R^{14} 基が結合されて5員または6員の複素環式環を形成してもよく；そして

R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} は水素、ハロゲン、 C_1-C_{20} のアルキル、 C_3-C_8 のシクロアルキル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、 $COCl$ 、 OH 、 CN 、 C_2-C_{20} のアルケニル、 C_2-C_{20} のアルキニルオキシラニル、グリシジル、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、アラルケニル、水素原子の1個から全部までがハロゲンと置き換えられる C_1-C_6 のアルキル、及び C_1-C_4 のアルコキシ、アリール

、ヘテロシクリル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ から成る部類から選ばれる1個から3個の置換基で置換された C_1-C_6 のアルキル、オ

キラニルおよびグリシジルから成る部類からそれぞれ別個に選ばれ；

R^5 は1個から20個の炭素原子を有するアルキル、1個から20個の炭素原子を有するアルコキシ、アリアルオキシまたはヘテロシクリルオキシであり； R^6 および R^7 は結合されて2個から5個の炭素原子を有するアルキレン基を形成して、3員から6員までの環を形成してもよく；

R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} の内の2個だけが水素であることを特徴とする請求項1の方法。

7. R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} の内の1個だけがHであることを特徴とする請求項6の方法。

8. 前記遷移金属化合物が式 $M_n^{n+} X'_n$ で表され、

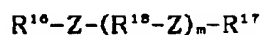
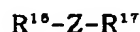
(式中 M_n^{n+} は Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^{3+} 、 W^{2+} 、 W^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Rh^{3+} 、 Rh^{4+} 、 Re^{2+} 、 Re^{3+} 、 Co^{+} 、 Co^{2+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Zn^{+} 、 Zn^{2+} 、 Au^{+} 、 Au^{2+} 、 Ag および Ag^{2+} から成る部類から選ばれてもよく；

X' はハロゲン、 C_1-C_6 のアルコキシ、 $(SO_4)_{1/2}$ 、 $(PO_4)_{1/3}$ 、 $(R^{14}PO_4)_1$ 、 $(R^{14}_2PO_4)_{1/2}$ 、トリフレート、ヘサフルオロホスフェート、メタンスルフォネート、アリアルスルフォネート、CNおよび $R^{15}CO_2$ から成る部類から選ばれるが、 R^{15} はHまたはハロゲンで1-5回置換できるストレートまたは分岐 C_1-C_6 のアルキル基であり；

n は金属のフォーマル・チャージ($0 \leq n \leq 7$)である)

ことを特徴とする請求項1の方法。

9. 前記配位子が下記の式：



(式中 R^{15} および R^{17} はH、 C_1-C_{20} のアルキル、アリアル、ヘテロシクリル、 C_1-C_6 のアルコキシで置換された C_1-C_6 のアルキル、 C_1-C_4 のジアルキルア

ミノ、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)R^6R^7$ 、および $YC(=Y)R^8$ から成る部類から別個に選ばれ、その場合にYは NR^8 またはOであり； R^5 は1個から20個の炭素原子を有するアルキル、1個から20個の炭素原子を有するアルコキシ、アリールオキシまたはヘテロシクリルオキシであり； R^6 および R^7 は別個に水素または1個から20個の炭素原子を有するアルキルであり、 R^6 と R^7 は結合されて2個から5個の炭素原子を有するアルキレン基を形成し、3員から6員の環を形成してもよく； R^8 はH、ストレートまたは分岐の C_1-C_{20} のアル

キルまたはアリールであり；

ZはO、S、 NR^{19} または PR^{19} であり、 R^{19} は R^{16} および R^{17} と同じ部類から選ばれ、Zは PR^{19} であり、 R^{19} はまた C_1-C_{20} のアルコキシであり；

各 R^{18} は C_3-C_8 のシクロアルカンジイル、 C_3-C_8 のシクロアルケンジイル、アレンジイル、および各Zに対する共有結合が隣接位置にあるヘテロシクリレン、および各Zに対する共有結合が隣接する位置または β 位置にある C_2-C_4 のアルキレンと C_2-C_4 のアルケニレンから成る部類から別個に選ばれる二価の基であり；

mは1から6までの数である)で表される化合物；

R^{16} および R^{17} が結合されて、飽和環、不飽和環または複素環を形成できる上記式の化合物；

$R^{16}-Z$ および $R^{17}-Z$ のそれぞれが R^{18} 基を有する環を形成し、それにZが結合されて、連結されたまたは融合された複素環式環系を形成する上記式の化合物；

R^{16} と R^{17} の一方または両方がヘテロシクリルであり、Zが共有結合、 CH_2 、または R^{16} または R^{17} またはその両方に融合された4員から7員までの環である上記式の化合物；

CO；

1-6個のハロゲン原子、 C_1-C_6 のアルキル基、 C_1-C_6 のアルコキシ基、 C_1-C_6 のアルコキシカルボニル基、アリール基、ヘテロシクリル基、およびさらに1-3個のハロゲンで置換された C_1-C_6 のアルキル基で置換できるポルフィリン及びポルフィセン；

式 $R^{20} R^{21} C(C(=Y)R^5)_2$ (式中Yおよび R^5 は上記に定義されたとおりであり、 R^{20} および R^{21} のそれぞれがH、ハロゲン、 C_1-C_{20} のアルキル、アリールおよびヘテロシクリルから成る部類から別個に選ばれ、 R^{20} と R^{21} は結合されて C_1-C_8 のシクロアルキル環または水素化芳香族または複素環式環を形成し、そのいずれも(Hとハロゲンを除く)さらに1-5個の C_1-C_8 のアルキル基、 C_1-C_8 のアルコキシ基、ハロゲン原子、アリール基、またはその組み合わせたもので置換される)で表される化合物；および
アレーンおよびシクロペンタジエニル配位子(前記シクロペンタジエニル配位子は1個から5個のメチル基で置換され、またはエチレンまたはプロピレン鎖により第二シクロペンタジエニル配位子に連結されてもよい)

から成る部類から選ばれることを特徴とする請求項1の方法。

10. 開始剤が 10^{-4} Mから1 Mまでの範囲の濃度で含まれることを特徴とする請求項1の方法。

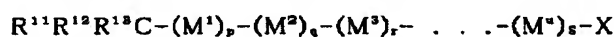
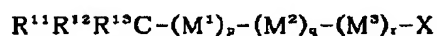
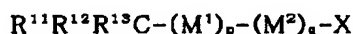
11. 開始剤と単量体の含有量が 10^{-4} : 1 から 10^{-1} : 1 までのモル比を提供する量であることを特徴とする請求項1の方法。

12. 遷移金属化合物の含有量が遷移金属化合物対開始剤のモル比が0.001:1 から10:1 までの範囲となるような量であることを特徴とする請求項1の方法。

13. 配位子の含有量は(a)遷移金属化合物上の配位占有割合対(b)配位子の配位占有割合が1:1 から100:1 までの範囲であることを特徴とする請求項1の方法。

14. (a)前記重合工程における開始の速度が、(b)前記重合工程の成長の速度またはラジカルの移動可能な基が重合体ラジカルへ移動する速度より1,000倍以上減速するように単量体、開始剤、遷移金属化合物および配位子が選ばれることを特徴とする請求項1の方法。

15. 下記の式：



(式中XはCl, Br, I, OR^{10} , SR^{14} , SeR^{14} , $O-N(R^{14})_2$, $S-C(=S)N(R^{14})_2$, H, OH, N_3 , NH_2 , $COOH$ および $CONH_2$ から成る部類から選ばれ、その場合に R^{10} は水素原子のそれぞれが別個にハロゲン化物により置換されてもよい1-20個の炭素原子を有するアルキルであり、 R^{14} はアリールまたはストレートまたは分岐の C_1-C_{20} のアルキル基であり、 $N(R^{14})_2$ の基が存在する場合に2個の R^{14} 基が結合されて5員または6員の複素環式環を形成してもよく；

R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} はH、ハロゲン、 C_1-C_{20} のアルキル、 C_3-C_8 のシクロアルキル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、 $COCl$ 、OH、CN、 C_2-C_{20} のアルケニル、 C_2-C_{20} のアルキニルオキシラニル、グリシジル、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、アラルケニル、水素原子の1個から全部までがハロゲンと置き換えられる C_1-C_6 のアルキル、及び C_1-C_4 のアルコキシ、アリール、ヘテロシクリル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ から成る部類から選ばれる1個から3個の置換基で置換された C_1-C_6 のアルキル、オキラ

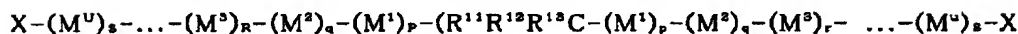
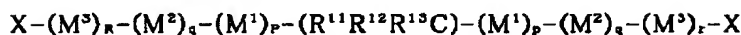
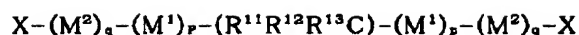
ニルおよびグリシジルから成る部類からそれぞれ別個に選ばれ；

R^5 は1個から20個の炭素原子を有するアルキル、1個から20個の炭素原子を有するアルコキシ、アリールオキシまたはヘテロシクリルオキシであり； R^6 および R^7 は結合されて2個から5個の炭素原子を有するアルキレン基を形成して、3員から6員までの環を形成してもよく；

R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} の内の2個だけがHである；そして

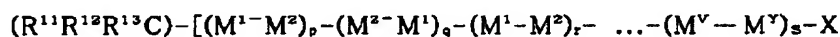
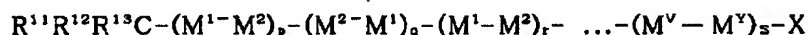
M^1 、 M^2 、 M^3 ... M^u まではそれぞれ隣接するブロックの単量体が同じでないように選ばれるラジカル重合可能な単量体であり、 p 、 q 、 r ... s までは別個に各ブロックの数平均分子量が1,000から250,000g/molまでの範囲であるように選ばれる)；

下記式：



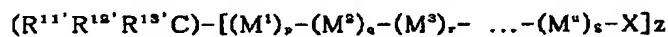
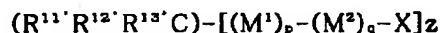
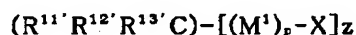
(式中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 X 、 M^1 、 M^2 、 M^3 ... M^u までおよび p, q, r, \dots, s までは上記で定義したとおりである)；

下記式：



(式中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および X は上記に定義したとおりであり、 M^1 および M^2 は異なるラジカル重合可能な単量体であり、 M^v は M^1 および M^2 のいずれか一方であり、 M^y は M^1 および M^2 の他方であり、 p, q, r, \dots, s までは別個に共重合体の数平均分子量が1,000から1,000,000g/molまでの範囲であるように選ばれる)；

下記式：



(式中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ は R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} を合計したものが2から5までの X 基を含有するという条件付きで R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} と同じであり、 X は上記に定義したとおりであり；

M^1 、 M^2 、 M^3 ... M^u までは上記に定義したとおりであり； z は3から6までの数である)；および

下記式：

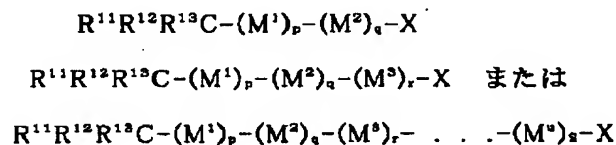


(式中 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および X は上記に定義したとおりであり、 M^1 および M^2 は異なるラジカル重合可能な単量体であり、 a, b, c, d, e, f, g, h は $a+b=c+d=100$ であり、 $(e-f)$ 、 $(g+h)$ および $(i+j)$ のどれかまたはすべてが $=100$ または0とな

るように別個に選ばれるマイナスでない数であり、 $a:b$ の比が100:0から0:100までの範囲内で、 $c:d$ の比が95:5から5:95までの範囲内で、 $c < a$ および $d > b$ となるように選ばれ、適用できる場合は、 $e:f$ の比は90:10から10:90までの範囲で、 $e < c$ および $f > d$ となるように選ばれ、そして連続的なブロックにおいて第一単量体対第二単量体のモル比の範囲の最終点は5だけ漸次的に減少または増加し、 $e:f$ の比は5:95から95:5までの範囲内で、 $e \neq c$ および $f \neq d$ となるように選ばれ、 $i:j$ の比は0:100から100:0までの範囲内で、 $i \neq e$ および $j \neq f$ となるように選ばれる)

で表される共重合体。

16. 下記の式:



(式中XはCl, Br, I, OR^{10} , SR^{14} , SeR^{14} , $O-N(R^{14})_2$, $S-C(=S)N(R^{14})_2$, H, OH, N_3 , NH_2 , $COOH$ および $CONH_2$ から成る部類から選ばれ、その場合に R^{10} は水素原子のそれぞれが別個にハロゲン化物により置換されてもよい1-20個の炭素原子を有するアルキルであり、 R^{14} はアリールまたはストレートまたは分岐の C_1-C_{20} のアルキル基であり、 $N(R^{14})_2$ の基が存在する場合に2個の R^{14} 基が結合されて5員または6員の複素環式環を形成してもよく;

R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} はH、ハロゲン、 C_1-C_{20} のアルキル、 C_3-C_8 のシクロアルキル、

$C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ 、 $COCl$ 、OH、CN、 C_2-C_{20} のアルケニル、 C_2-C_{20} のアルキニルオキシラニル、グリシジル、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、アラルケニル、水素原子の1個から全部までがハロゲンと置換できる C_1-C_6 のアルキル、および C_1-C_4 のアルコキシ、アリール、ヘテロシクリル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ から成る部類から選ばれる1個から3個の置換

基で置換されたC₁-C₆のアルキル、オキランイルおよびグリシジルから成る部類からそれぞれ別個に選ばれ；

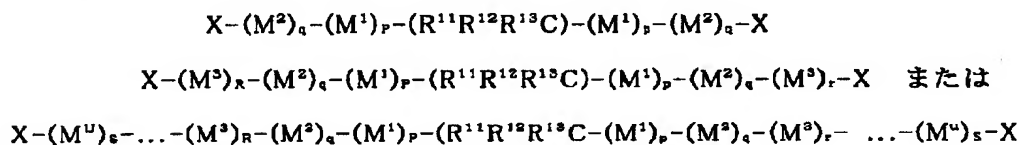
R⁵ は1個から20個の炭素原子を有するアルキル、1個から20個の炭素原子を有するアルコキシ、アリアルオキシまたはヘテロシクリルオキシであり；R⁶ およ R⁷ は結合されて2個から5個の炭素原子を有するアルキレン基を形成して、3員から6員までの環を形成してもよく；

R¹¹、R¹²、およびR¹³ の内の2個だけがHである；そして

M¹、M²、M³...M^u まではそれぞれ隣接するブロックの単量体が同じでないように選ばれるラジカル重合可能な単量体であり、p, q, r, ... sまでは別個に各ブロックの数平均分子量が1,000から250,000g/molまでの範囲であるように選ばれる)

で表される請求項15の共重合体。

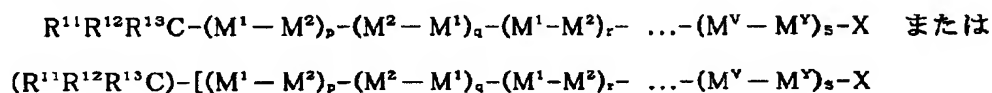
17. 下記式：



(式中R¹¹、R¹²、R¹³、X、M¹、M²、M³...M^u までおよびp, q, r, ... s までは請求項15で定義したとおりである)

で表される請求項15の共重合体。

18. 下記式：



(式中R¹¹、R¹²、R¹³ およびXは請求項15に定義したとおりであり、

M¹ およびM² は異なるラジカル重合可能な単量体であり、M^v はM¹ およびM² のいずれか一方であり、M^y はM¹ およびM² の他方であり、p, q, r, ... sまでは別個に共

重合体の数平均分子量が1,000から1,000,000g/molまでの範囲であるように選ば

れる)

で表される請求項15の共重合体。

19. 下記式：

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-X]_z$$

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-(M^2)_q-X]_z$$

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-X]_z \quad \text{または}$$

$$(R^{11'}R^{12'}R^{13'}C)-[(M^1)_p-(M^2)_q-(M^3)_r-\dots-(M^u)_s-X]_z$$

(式中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ は請求項15で定義された R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、と同じであり、Xは上記に定義したとおりであり；

M^1 、 M^2 、 M^3 ... M^u までは上記に定義したとおりであり；zは3から6までの数である)

で表される請求項15の共重合体。

20. 下記式：

$$R^{11'}R^{12'}R^{13'}C-(M^1_a-M^2_b)-(M^1_c-M^2_d)-(M^1_e-M^2_f)-\dots-(M^1_g-M^2_h)-(M^1_i-M^2_j)-X$$

(式中 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ 、 $R^{13'}$ およびXは請求項15に定義したとおりであり、 M^1 および M^2 は異なるラジカル重合可能な単量体であり、a, b, c, d, e, f, g, hは $a+b=c+d-100$ であり、(e+f), (g+h) および (i+j) のどれかまたはすべてが $=100$ または 0 となるように別個に選ばれるマイナスでない数であり、a:bの比が100:0から0:100までの範囲内で、c:dの比が95:5から5:95までの範囲内で、 $c < a$ および $d > b$ となるように選ばれ、適用できる場合は、e:fの比は90:10から10:90までの範囲で、 $e < c$ および $f > d$ となるように選ばれ、そして連続的なブロックにおいて第一単量体対第二単量体のモル比の範囲の最終点は5だけ漸次的に減少または増加し、e:fの比は5:95から95:5までの範囲内で、 $e \neq c$ および $f \neq d$ となるように選ばれ、i:jの比は0:100から100:0までの範囲内で、 $i \neq e$ および $j \neq f$ となるように選ばれる)

で表される請求項15の共重合体。

【発明の詳細な説明】発明の名称

原子（または基）移動・ラジカル重合に基づく新規な共重合体および新規な重合方法

発明の背景発明の分野

本発明は遷移金属媒介原子または基の移動重合（“原子移動ラジカル重合”）に基づく新規な共重合体および新規なラジカル重合方法に関するものである。

背景の考察

リビング重合は、分子の大きさ、多分散、トポロジー、組成、官能化およびミクロ構造が明確である多数の重合体を調製する独特の可能性をもたらす。リビングシステムを基礎としたアニオン開始剤、カチオン開始剤およびいくつかの他の型の開始剤が過去40年にわたり開発されてきた(O. W. Webster, Science, 251, 887(1991))。

しかし、他のリビングシステムと比較すると、リビング・ラジカル重合は本発明に先立つ挑戦に対する応答が不十分であった。従来のラジカル重合方法では、所望の構造を有する均一度が高い生成物を得るために分子量および多分散を制御することは困難であった。

一方、ラジカル重合は広い範囲の様々な商業的に重要な単量体で、その多くは他の重合方法では重合できない単量体の重合に適用できる利点がある。さらに、他の(例えば、イオン性)重合方法によるよりもラジカル重合によりランダム共重合体を製造する方が容易である。数種のブロック共重合体は他の重合方法では製造できない。さらに、ラジカル重合方法は塊状、溶液、懸濁液または乳濁液で実施できる。

従って、予期した分子量、狭い範囲の分子量分布(低い“多分散”)、様々なトポロジーおよびその制御、均一な構造を有する共重合体を提供するラジカル重合方法の必要性が強く感じられる。

“リビング”ラジカル方法において制御された重合体を調製する3つの方法がこれまでに記載されている(Greszta et al, Macromolecules, 27, 638(1994))。

第一

の方法は成長するラジカルが捕捉ラジカルと可逆的に反応して共有物を形成するという状況を伴う。第二の方法は成長するラジカルが共有物と可逆的に反応し、不変のラジカルを形成するという状況を伴う。第三の方法は成長するラジカルが同じ型のラジカルを再生する縮退移動反応に関連するという状況を伴う。

リビング/制御ラジカル重合についていくつかの特許および記事がある。いくつかの“リビング”ラジカル重合により得られたベスト・コントロールされた重合体は予め形成されたアルコキシアミンで調製されるかまたは本来の位置(in situ)で調製されるものである(米国特許第4,581,429号; Georges et al, *Macromolecules*, 26, 2987(1993)). “リビング”ポリアクリレートを調製するためにCo含有錯体を使用した(Wayland, B. B., Pszmik, G., Mukerjee, S. L., Fryd, M. J., *Am. Chem. Soc.*, 116, 7943(1994)). “リビング”ポリ酢酸ビニルは $Al(i-Bu)_3 : Bpy : TEMPO$ 開始系を使って調製できる(Maldare et al, *Macromolecules*, 27, 645(1994)). 過酸化ベンゾイルおよび酢酸クロムを主成分とする開始系が使用されてメタクリル酸メチルと酢酸ビニルの制御ラジカル重合を行ってきた(Lee et al, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday Soc. I*, 74, 1726(1978); Mardare et al, *Polym. Prep. (ACS)*, 36(1)(1995)).

しかし、遷移金属化合物との酸化還元反応に基づく原子移動方法をこれら“リビング”重合方式のいずれも包含していない。

ある論文には、 $Ni(O)$ およびハロゲン化ベンジルに基づくレドックス開始剤方式について説明している。しかし、非常に広くて並数を2つ持つ分子量分布が得られ、使用されたハロゲン化ベンジルを主成分とする開始剤の効率は<1%であった(T. Otsu, T. Tashinori, M. Yoshioka, *Chem. Express* 1990, 5(10)801).

別の論文には、 $RuCl_2(PPh_3)_3$ の存在下で CCl_4 により開始されるメタクリル酸メチルの重合について記載している。しかし、その反応は活性剤としてメチルアルミニウムビス(2,6-ジ-第3ブチルフェノキシド)を添加しないと発生しない(M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromol*

ecules, 28, 1721(1995)). この方式は容易に開発されるレドックス開始剤に類似している Bamford, Comprehensive Polymer Science (First Supplement), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S. 編, ペルガモン: オックスフォード, 1991, 第3巻、

123頁)。そこでは、少量の開始ラジカルが(1) $RCHX_2$ または RCX_3 ($X=Br, Cl$) と(2) $Ni(O)$ および他の遷移金属との間のレドックス反応により生成された。酸化された Ni による開始ラジカルの可逆的脱活性化は成長に比べて非常にゆっくりとしていて、非常に低い開始剤効率と非常に広い範囲で並数を2つ持つ分子重量分布が得られる。

原子移動ラジカルの付加、ATRA、は有機合成におけるC-C結合形成の周知の方法である。(有機合成における原子移動方法については(a) Curran, D. P. Synthesis, 1988, 489; (b) Curran, D. P., Free Radicals in Synthesis and Biology, Minisci F. 編, Kluwer: Dordrecht, 1989, p. 37; および(c) Curran, D. P. Comprehensive Organic Synthesis, Trost, B. M., Fleming, I., 編, Pergamon: Oxford, 1991, Vol. p. 715を参照)。非常に広い部類のATRAにおいて、2種類の原子移動方法が大きく開発された。そのひとつは原子引き抜きまたはホモリシス置換として知られている((a) Curran et al, J. Org. Chem., 1989, 54, 3140; (b) Curran et al J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4279を参照)。そこには、1価の原子(代表的なものとして、ハロゲン)または1つの基(例えばSPhまたはSePh)が中性の分子からラジカルへ移され、新しい σ 結合と新しいラジカルを下記の図式1に従って形成される:



これに関して、ヨウ素原子およびSePh基は、反応性ラジカルに対して非常に弱いC-I結合およびC-SePh結合が存在するので、非常によく作用することが判明した(Curran et al, J. Org. Chem. および J. Am. Chem. Soc., 上記)。初期の研究において、本発明者らは、アルキルヨウ化物がラジカル重合に縮

退的移動工程を引き起こし、いくつかのアルケンのラジカル重合の制御を導き出すことを発見した。これはアルキルヨウ化物が開始工程において急速な可逆性移動および成長工程における縮退的移動を受けることのできる優れたヨウ素原子ドナーであるという事実と一致する (Gaynor et al, Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.), 1995, 36(1), 467; Wang, Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Polym.

Chem. Div.), 1995, 36(1), 465参照)。

別の原子移動法は遷移金属類により促進される ((a) Bellus, D., Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M., Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (d) Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (e) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1992, 57, 1682; (f) , Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5533; (g) Hirao et al, Syn. Lett., 1990, 217; (h) Hirao et al, J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1994, 52(3), 197; (i) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N., K. Chem. Rev., 94, 519(1994))。これらの反応において、遷移金属化合物の触媒量は、図1に従って、レドックス法におけるハロゲン原子の担体として作用する。

最初に、遷移金属類 M_n^h は有機ハロゲン化物 $R-X$ からハロゲン原子 X を引き抜き、酸化物 $M_{n+1}^{h+1} X$ と炭素中心ラジカル R^\cdot を形成する。次の工程では、ラジカル R^\cdot はアルケン M と反応し、中間のラジカル類 $R-M^\cdot$ を形成する。 $M_{n+1}^{h+1} X$ と $R-M^\cdot$ との反応により、目的生成物 $R-M-X$ が得られ、還元された遷移金属類 M_n^h が再生され、さらに $R-X$ と反応して、新しいレドックス工程を促進する。

目的生成物 $R-M-X$ を優れた収率 (しばしば $>90\%$) で生成する際の遷移金属触媒作用原子移動反応の高い効率、 $M_n^h \rightleftharpoons M_{n+1}^{h+1}$ サイクルに基づくレドックス工程の存在がラジカル間の2分子末端反応と効果的に競合することを示唆している

(Curran, Synthesis, in Free Radicals in Synthesis and Biology, および Comprehensive Organic Synthesis, 上記参照)。

ラジカル重合により生成された重合体の分子量および多分散(分子量分布)を制御することは難しい。従って、高度に均一で明確な生成物を得ることが困難なことはよくあることである。また、例えば、末端官能性重合体、ブロック共重合体、星(共)重合体などの調製の場合など特別な用途に必要な確実性の程度を有するラジカル重合工程を制御することが困難なことはよくある。さらに、いくつかの開

始方式が“リビング”/制御重合について報告されているが、“リビング”/制御重合の一般的な経路またはプロセスは全く発見されていなかった。

従って、予測できる分子量および狭い範囲の分子量分布(低い“多分散”)を有する(共)重合体を提供するラジカル重合工程の必要性が強く感じられる。さらに、様々な生成物を提供できるように十分な融通性があるが、制御された構造(すなわち、制御可能なトポロジー、組成、立体規則性など)を有する高度に均一な生成物を提供するのに必要な程度に制御できるラジカル重合工程の必要性がさらに強く感じられ、その生成物の多くは極めて特殊な用途(例えば、熱可塑性エラストマー、連鎖延長ポリウレタン用の末端官能性重合体、ポリエステルとポリアミド、重合体ブレンド用分散剤など)に適している。

発明の要旨

従って、本発明の1つの目的は原子移動ラジカル重合(ATRP)に基づくアルケンのラジカル重合の新規な方法を提供することであり、これは重合工程での高度の制御である。

本発明のさらなる目的は原子移動ラジカル重合(ATRP)に基づくアルケンのラジカル重合の新規な方法を提供することであり、これはさらに均一でさらに高度の制御可能な生成物をもたらす(これらは現在リビングイオン性重合方法のみにより得られる)。

本発明のさらなる目的は従来のラジカル重合により得られたものよりさらに均一な諸特性を有する様々な新規な(共)重合体を提供することである。

以上述べた本発明の目的およびその他の目的は、下記の好ましい実施態様の詳細な説明により容易に理解できるが、一部は下記の工程：

ラジカルとして移動可能な原子または基を有する開始剤の存在下で1個以上のラジカル重合可能な単量体、遷移金属化合物および(共)重合体を形成するための配位子を重合化し、前記遷移金属化合物は式 $M_n^{n+} X'^n$ で表され、前記配位子は遷移金属に σ 結合において配位結合できるN-, O-, P-またはS-含有化合物または遷移金属に π 結合で配位結合できる炭素含有化合物であり、遷移金属と成長する重合体ラジカルとの直接(すなわち共有)結合は形成されない工程、およ

び形成された(共)重合体を単離する工程；

から成る新規な原子(または基)ラジカル移動重合方法により提供され、また一部は原子(または基)ラジカル移動重合により調製された新規な(共)重合体により提供された。

図面の簡単な説明

図1は触媒作用量の遷移金属触媒がレドックス工程のハロゲン原子の担体として作用する原子移動方法を示す。

図2は連続の原子移動ラジカル付加に基づく“リビング”/制御ラジカル重合の図式を示す。

図3はCu(I)Cl(1当量)およびビピリジン(Bpy: 3当量)の存在下で1-塩化フェニルエチルで開始された130℃のアクリル酸メチル(“MA”)塊状重合の動態のグラフである。

図4は実験的分子量 M_n 、SECが単量体転換と共に増加する様子を示すグラフである。

図5は実験的分子量 M_n 、SECが理論的分子量 $M_{n,th}$ と一致していることを示すグラフであり、多分散 M_w/M_n を単量体転換の関数としてプロットで表している。

図6は様々な単量体/開始剤モル比および配位子/触媒/開始剤の一定のモル比3/1/1を使用して、130℃で実施されたアクリル酸メチルの一連の塊状原子移動ラジカル重合に関する実験的分子量 M_n ・SECと理論的分子量 $M_{n,th}$ との相関

関係を示す。

図7Aと7Bは1mol当量のCuClと3mol当量のビピリジンBpyの存在下で開始剤として2-クロロプロピオニトリルを使用し、130°Cで調製されたPStの¹H NMRのスペクトルを示す。

図8Aと8Bは、メチル・2-ブロモイソブチレート("2-MiBBr")CuBrおよびBpyを1/1/3のモル比(図8A)で使用して100°Cで調製されたPMMAのC=O基および第4炭素原子の¹³C NMRスペクトルと典型的なラジカル開始剤AIBN(図8B)を使用して調製されたPMMAのそれとの比較を示している。

図9は、1/1/3のモル比のPECI/CuCl/Bpy開始剤系を使って、同じ実験条件

(塊状で130°C)で行われた3種類の典型的な単量体(スチレン"ST"、アクリル酸メチル"MA"、メタクリル酸メチル"MMA")の原子移動ラジカル重合の速度によるプロットを図表で示す。

図10と図11は、X=X'=Clである場合("ClATRP";図10)およびX=X'=Br("BrATRP";図11)である場合における、実験的分子量 $M_{n, SEC}$ と理論的分子量 $M_{n, th}$ とを比較しているグラフおよび分散 M_w/M_n を単量体転換の関数としてプロットで表しているグラフである。

図12A-Cは、塊状で130°Cで行われたスチレンの原子移動ラジカル重合に関する $\ln(K_p^{app})$ 対 $\ln([1-PECI])$ 、 $\ln(K_p^{app})$ 対 $\ln([CuCl])$ 、 $\ln(K_p^{app})$ 対 $\ln([Bpy])$ のプロットを示す。

図13A-Cは、塊状で130°Cで行われたスチレンの原子移動ラジカル重合についての開始剤の効率に及ぼす[CuCl]の効果および分子量分布状態を示すグラフである。

図14A-Bは、アクリル酸メチルの原子移動ラジカル重合について同様の結果を示すグラフである。

図15は、Cu(I)Clが炭素-ハロゲン結合を開裂してCu(III)類を発生させ、次に炭素-銅(III)σ結合にアルケンを挿入し、ハロゲン配位子移動(還元性除去)を行う、総合的に2つの電子変化を示す図式である。

図16は推定による挿入方法を示す。

図17は金属の配位結合されたラジカルを含む推定による工程を示す。

図18Aと18Bは有機ハロゲン化物を遷移金属と反応させることによりフリーラジカルを発生させる2種類のメカニズムを示しており、ハロゲン原子移動(図18A)または範囲外の電子移動(図18B)を伴っている。

好適な実施態様

本発明者は、(1)ATRA反応から生ずる有機ハロゲン化物 $R-M_n-X$ が遷移金属 M_n に対して十分反応性であり、かつ(2)アルケン単量体が過剰である場合には図2に示されているような多くのすなわち一連の原子転移ラジカル付加(すなわち、多分「リビング」/制御ラジカル重合)が起きることを概念化した。

ATRAから類推して、本発明者はこの新規なラジカル重合を(1)原子または基の転移経路および(2)ラジカル中間体を伴う「原子(または基)転移ラジカル重合」(すなわち「ATRP」)と称する。

リビング/制御された重合(すなわち、例えば転移および停止反応の如き連鎖切断反応が実質的に存在しない時)は、例えば分子量、分子量分布および末端官能性の如き高分子構造の種々のパラメーターの制御を可能にする。それはまたブロックおよびスター共重合体を含む種々の共重合体の製造も可能にする。リビング/制御ラジカル重合は種々の休止種と平衡状態にあるラジカルの低い定常濃度を必要とする。

本発明はリビング/制御ラジカル重合を生ずる新規な開始系の使用を記載する。この開始系は種々の遷移金属化合物とハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラルキル類またはハロアルキルエステル類により例示される(が限定されない)開始剤との間のレドックス反応における成長ラジカルの可逆的生成を基にしている。モデル開始剤としての1-フェニルエチルクロリド(1-PECI)、モデル触媒としてのCuClおよびモデル配位子としてのビピリジン(Bpy)を使用すると、130°Cにおけるスチレンの「リビング」ラジカル塊状重合が狭い分子量分布(例えば $M_w/M_n < 1.5$)を有する $M_n \approx 10^5$ までの予期した分子量を与える。

本発明における重要因子は $(10^{-9} \text{ mol/L} - 10^{-6} \text{ mol/L})$ 、好適には $10^{-8} \text{ mol/L} - 10^{-6} \text{ mol/L}$ の範囲の)低い定常濃度で存在する成長ラジカルと(典型的には $10^{-4} \text{ mol/L} - 1 \text{ mol/L}$ 、好適には $10^{-2} \text{ mol/L} - 10^{-1} \text{ mol/L}$ の範囲の)比較的高い濃度で存在する休止連鎖との間で急速な交換を達成することである。これらの濃度を達成するように開始剤/触媒/配位子系を1種もしくは複数の単量体と「調和させる」ことが望ましい。

これらの濃度範囲は重合を行うためには必須ではないが、これらの濃度範囲を

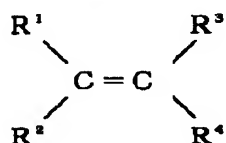
越える場合にはある種の不利な影響が生ずるかもしれない。例えば、成長ラジカルの濃度が 10^{-6} mol/L を越える場合には、反応中に多すぎる活性種が存在するかもしれない、それが副反応(例えば、ラジカル-ラジカル消光、触媒系以外の種からのラジカル除去など)の速度における望ましくない増加をもたらすかもしれない。成長ラジカルの濃度が 10^{-9} mol/L より低い場合には、速度は望ましくないほど遅くなるかもしれない。

同様に、休止連鎖の濃度が 10^{-4} mol/L より低い場合には、生成物重合体の分子量が劇的に増加するかもしれない、その結果として生成物の多分散制御の潜在的損失をもたらすかもしれない。他方で、休止種の濃度が 1 mol/L より高い場合には生成物の分子量が小さくなり、そして生成物の性質がオリゴマーの性質にさらに類似するかもしれない。例えば、まとめてみると約 10^{-2} mol/L の休止連鎖の濃度は約 $100,000 \text{ g/mol}$ の分子量を有する生成物を与える。しかしながら、 1 M を越える休止連鎖の濃度は(概略)十量体生成物を生成する。

本発明の種々の開始系はラジカル重合可能な(メタ)アクリレート類、スチレン類およびジエン類などを含むアルケン用に作用する。それはブロック、ランダム、勾配、スター、グラフトまたは「組み合わせ」超枝分かれおよび樹脂状結晶(共)重合体を含む種々の制御共重合体も与える。(本出願では、「(共)重合体」とはホモ重合体、共重合体、またはそれらの混合物をさす。)同様な系がこれまでに有機合成において使用されているが、明確に定義された高分子化合物の製造用には使用されていなかった。

本発明では、ラジカル重合可能なアルケンを重合用の単量体として使用するこ

とができる。しかしながら、本方法で重合用に適する単量体は式：



[式中、 R^1 および R^2 は独立してH、ハロゲン、CN、 CF_3 、炭素数1-20(好適には1-6、より好適には1-4)の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、炭素数2-

10(好適には2-6、より好適には2-4)の α 、 β -不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルもしくはアルキニル、ハロゲン(好適には塩素)で(好適には α -位置で)置換された炭素数2-6の α 、 β -不飽和の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニル(好適にはビニル)、 C_3 - C_8 シクロアルキル、ヘテロシクリル、 $\text{C}(=\text{Y})\text{R}^5$ 、 $\text{C}(=\text{Y})\text{NR}^6\text{R}^7$ および $\text{YC}(=\text{Y})\text{R}^8$ からなる群から選択され、ここでYは NR^8 またはO(好適にはO)であってよく、 R^5 は炭素数1-20のアルキル、炭素数1-20のアルコキシ、アリールオキシまたはヘテロシクリルオキシであり、 R^6 および R^7 は独立してHまたは炭素数1-20のアルキルであるか、或いは R^6 及び R^7 が一緒に結合して炭素数2-5のアルキレン基を生成して3-6員環を形成してもよく、そして R^8 はH、直鎖状もしくは分枝鎖状の C_1 - C_{20} アルキルまたはアリールであり、

R^3 および R^4 は独立してH、ハロゲン(好適には弗素もしくは塩素)、 C_1 - C_6 (好適には C_1)アルキルおよび COOR^9 (ここで R^9 はH、アルカリ金属、または C_1 - C_6 アルキル基である)よりなる群から選択され、或いは R^1 および R^3 が結合して式 $(\text{CH}_2)_{n'}$ (これは1- $2n'$ 個のハロゲンもしくは C_1 - C_4 アルキル基で置換されていてもよい)または $\text{C}(=\text{O})-\text{Y}-\text{C}(=\text{O})$ の基を形成してもよく、ここで n' は2-6(好適には3または4)でありそしてYは以上で定義されている通りであり、そして R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも2つはHまたはハロゲンである]のものを含む。

本願において、「アルキル」、「アルケニル」および「アルキニル」という語は(C_1

およびC₂基以外の)直鎖状もしくは分枝鎖状の基をいう。

さらに、本願においては、「アリール」はフェニル、ナフチル、フェナントリル、フェナレニル、アントラセニル、トリフェニレニル、フルオランテニル、プレニル、ペンタセニル、クリセニル、ナフタセニル、ヘキサフェニル、ピセニルおよびピリレニル(好適にはフェニルおよびナフチル)をいい、ここで各々の水素原子は炭素数1-20のアルキル(好適には炭素数1-6そしてより好適にはメチル)、水素原子の各々が独立してハロゲン化物(好適には弗化物もしくは塩化物)により置換された炭素数1-20のアルキル(好適には炭素数1-6そしてより好適にはメチル)、炭素数2-20のアルケニル、炭素数1-20のアルキニル、炭素数1-6のアルコキ

シ、炭素数1-6のアルキルチオ、C₃-C₈シクロアルキル、フェニル、ハロゲン、NH₂、C₁-C₆-アルキルアミノ、C₁-C₆-ジアルキルアミノ、並びに1-5個のハロゲン原子および/もしくはC₁-C₄アルキル基で置換されていてもよいフェニルにより置換されていてもよい。(「アリール」の定義は「アリールオキシ」および「アラルキル」中のアリール基にも適用される。)それ故、上記の置換基の1つでフェニルは1-5回置換されていてもよくそしてナフチルは1-7回置換されていてもよい(好適には、アリール基が置換される場合には1-3回置換される)。より好適には、「アリール」はフェニル、ナフチル、弗素もしくは塩素で1-5回置換されたフェニル、並びに炭素数1-6のアルキル、炭素数1-4のアルコキシおよびフェニルよりなる群から選択された置換基で1-3回置換されたフェニルをいう。最も好適には、「アリール」はフェニル、トリルおよびメトキシフェニルをいう。

本願においては、「ヘテロシクリル」はピリジル、フリル、ピロリル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラニル、インドリル、イソインドリル、インダゾリル、ベンゾフリル、イソベンゾフリル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、クロメニル、キサントニル、ブリニル、プテリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、ナフチリジニル、フェノキサチイニル、カルバゾリル、シノ

リニル、フェナンスリジニル、アクリジニル、1,10-フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、および当該技術の専門家に既知のそれらの水素化形態をいう。好適なヘテロシクリル基にはピリジル、フリル、ピロリル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラニルおよびインドリルが包含され、最も好適なヘテロシクリル基はピリジルである。従って、本発明において単量体として使用するのに適するビニル複素環には2-ビニルピリジン、6-ビニルピリジン、2-ビニルピロール、5-ビニルピロール、2-ビニルオキサゾール、5-ビニルオキサゾール、2-ビニルチアゾール、5-ビニルチアゾール、2-ビニルイミダゾール、5-ビニルイミダゾール、3-ビニルピラゾール、5-ビニルピラゾール、3-ビニルピラゾール、6-ビニルピリダジン、3-ビニルイソキサゾール、3-ビニルイソチアゾール類、2-ビニルピリミジン、4-ビニルピリミジン、6-ビニルピリミジン、およびビニルピ

ラジンが包含され、2-ビニルピリジンが最も好適である。上記のビニル複素環はビニル基またはヘテロシクリル基のいずれかに、好適にはヘテロ基に、1個もしくはそれ以上の(好適には1または2個の) C_1-C_{10} アルキルもしくはアルコキシ基、シアノ基、エステル基またはハロゲン原子を有することができる。さらに、未置換である時にN-H基を含有するビニル複素環をその位置で一般的な妨害または保護基、例えば C_1-C_{10} アルキル基、トリス- C_1-C_{10} アルキルシリル基、式 $R^{10}CO$ (ここで R^{10} は炭素数1-20のアルキルであり、ここで水素原子の各々は独立してハロゲン化物[好適には弗化物もしくは塩化物]により置換されていてもよい)、炭素数2-20のアルケニル(好適にはビニル)、炭素数2-10のアルキニル(好適にはアセチレニル)、1-5個のハロゲン原子もしくは炭素数1-4のアルキル基で置換されていてもよいフェニル、またはアラルキル(アリール-置換されたアルキル、ここでアリール基はフェニルまたは置換されたフェニルでありそしてアルキル基の炭素数は1-6である)など、で保護してもよい。(この「ヘテロシクリル」の定義は「ヘテロシクリルオキシ」および「複素環式環」中のヘ

テロシクリル基にも適用される。)

より特に、好適な単量体には C_1-C_{20} アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、 C_1-C_{20} アルコール類のシアノアクリル酸エステル類、ジデヒドロマロン酸ジエステル類、ビニルピリジン類、ビニル $N-C_1-C_6$ -アルキルピロール類、ビニルオキサゾール類、ビニルチアゾール類、ビニルピリミジン類およびビニルイミダゾール類、アルキル基の α -炭素原子が水素原子を有していないビニルケトン類(例えば、2個の α -水素が C_1-C_4 アルキル、ハロゲンなどで置換された C_1-C_6 -アルキルケトン類、またはフェニルが1-5個の C_1-C_6 -アルキル基および/もしくはハロゲン原子で置換されていてもよいビニルフェニルケトン)、並びにビニル部分上に(好適には α -炭素原子のところに) C_1-C_6 -アルキル基をそしてフェニル環上に C_1-C_6 -アルキル、 C_1-C_6 -アルケニル(好適にはビニル)、 C_1-C_6 -アルキニル(好適にはアセチレニル)、 C_1-C_6 -アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、カルボキシ、 C_1-C_6 -アルコキシカルボニル、 C_1-C_6 アシルで保護されたヒドロキシ、シアノおよびフェニルから選択される1-5個の(好適には1-3個の)置換基を有していてもよいスチレン類が包含される。最も好適な単量

体はアクリル酸メチル(MA)、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸2-エチルヘキシル(EHA)、アクリロニトリル(AN)およびスチレンである。

適する開始剤には式：



式中、

XはCl、Br、I、(以上で定義されている通りの) OR^{10} 、 SR^{14} 、 SeR^{14} 、 $OC(=O)R^{14}$ 、 $OP(=O)R^{14}$ 、 $OP(=O)(OR^{14})_2$ 、 $OP(=O)OR^{14}$ 、 $O-N(OR^{14})_2$ および $S-C(=S)N(OR^{14})_2$ よりなる群から選択され、ここで R^{14} はアリールまたは直鎖状もしくは分枝鎖状の C_1-C_{20} (好適には C_1-C_6)アルキル基であるか、または $N(OR^{14})_2$ 基が存在する場合には2つの R^{14} 基が結合して(上記の「ヘテロシクリル」の定義に従う)5-、6-もしくは7-員複

素環式環を形成してもよく、そして R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は各々独立してH、ハロゲン、 C_1-C_{20} アルキル(好適には C_1-C_{10} アルキルそしてより好適には C_1-C_6 アルキル)、 C_3-C_8 シクロアルキル、 $C(Y=)R^5$ 、 $C(Y=)NR^6R^7$ (ここで R^5-R^7 は以上で定義されている通りである)、 $COCl$ 、 OH (好適には $R^{11}NR^{12}$ および R^{13} の1つだけが OH である)、 CN 、 C_2-C_{20} アルケニルもしくはアルキニル(好適には C_2-C_6 アルケニルもしくはアルキニル、そしてより好適にはビニル)、オキシラニル、グリシジル、アリール、ヘテロシクリル、アラルキル、アラルケニル(アリール-置換されたアルケニル、ここでアリールは以上で定義されている通りであり、そしてアルケニルは1-2個の C_1-C_6 アルキル基および/もしくはハロゲン原子[好適には塩素原子]で置換されていてもよいビニルである)、1個ないし全部(好適には1個)の水素原子がハロゲン(1個もしくはそれ以上の水素原子が置換される場合には好適には弗素もしくは塩素、そして1個の水素原子が置換される場合には好適には弗素、塩素もしくは臭素)並びに C_1-C_4 アルコキシ、アリール、ヘテロシクリル、 $C(=Y)R^5$ (ここで R^5 は以上で定義されている通りである)、 $C(=Y)NR^6R^7$ (ここで R^6 および R^7 は以上で定義されている通りである)、オキシラニルおよびグリシジルよりなる群から選択される1-3個の(好適には1個の)置換基で置換されているため、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の2個より多いものはHではない(好適には R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の1

個より多いものはHではない)]

のものが包含される。

当該開始剤では、Xは好適にはClまたはBrである。Clを含有する開始剤は一般的に対応するBrを含有する開始剤より(1)遅い反応速度および(2)高い生成物多分散を与える。それ故、Brを含有する開始剤が最も好適である。

アルキル、シクロアルキル、またはアルキル-置換されたアリール基が R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の1つに関して選択される時には、アルキル基はさらに以上で定義されているX基で置換されていてもよい。それ故、開始剤を枝分かれまたはスター(共)重合体用の出発物質として使用することができる。そのような開始剤の

一例は2,2-ビス(ハロメチル)-1,3-ジハロプロパン(例えば、2,2-ビス(クロロメチル)-1,3-ジクロロプロパン、2,2-ビス(ブロモメチル)-1,3-ジブロモプロパン)であり、そして好適な例は R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の1つが1-5個の C_1-C_6 アルキル置換基で置換されたフェニルであり、それらの置換基の各々は独立してX基(例えば、 α, α' -ジブロモキシレン、ヘキサキス(α -クロロまたは α -ブロモメチル)-ベンゼンで置換されていてもよい。

好適な開始剤には1-フェニルエチルクロリドおよび1-フェニルエチルブロミド(例えば、 $R^{11} = \text{Ph}$ 、 $R^{12} = \text{CH}_3$ 、 $R^{13} = \text{H}$ および $X = \text{Cl}$ または Br)、クロロホルム、四塩化炭素、2-クロロプロピオニトリル、2-ハロ- C_1-C_6 -カルボン酸(例えば2-クロロプロピオン酸、2-ブロモプロピオン酸、2-クロロイソ酪酸、2-ブロモイソ酪酸など)の C_1-C_6 -エステル類、並びに式 $C_6H_x(\text{CH}_2Y')_y$ [式中、 Y' は Cl または Br であり、 $x+y=6$ および ≥ 1 である]の化合物が包含される。より好適な開始剤には1-フェニルエチルクロリド、1-フェニルエチルブロミド、2-クロロプロピオン酸メチル、2-クロロプロピオン酸エチル、2-ブロモプロピオン酸メチル、2-ブロモイソ酪酸エチル、 α, α' -ジクロロキシレン、 α, α' -ジブロモキシレンおよびヘキサキス(α -ブロモメチル)ベンゼンが包含される。

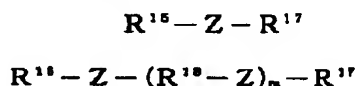
開始剤と休止重合体連鎖とのレドックスサイクルに関与するが重合体エチルとの直接的な炭素-金属結合を形成しない遷移金属化合物が本発明における使用に適する。好適な遷移金属化合物は式 $M_t^{n+} X'^n$

[式中、 M_t^{n+} は Cu^{1+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mo^0 、

Mo^+ 、 Mo^{2+} 、 Mo^{3+} 、 W^{2+} 、 W^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Rh^{4+} 、 Co^+ 、 Co^{2+} 、 Re^{2+} 、 Re^{3+} 、 Ni^0 、 Ni^+ 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 V^{2+} 、 V^{3+} 、 Zn^+ 、 Zn^{2+} 、 Au^+ 、 Au^{2+} 、 Ag^+ および Ag^{2+} よりなる群から選択することができ、 X' ハロゲン、 C_1-C_6 -アルコキシ、 $(\text{SO}_4)_{1/2}$ 、 $(\text{PO}_4)_{1/3}$ 、 $(\text{HPO}_4)_{1/2}$ 、 (H_2PO_4) 、トリフラート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリースルホネート(好適にはベンゼンスルホネートまたはトルエンスルホネート)、 SeR^{14} 、 CN および

$R^{15}CO_2$ (ここで R^{14} は以上で定義されている通りでありそして R^{15} はHまたはハロゲンで1-5回(好適には弗素もしくは塩素で1-3回)置換されていてもよい直鎖状もしくは分枝鎖状の C_1-C_6 アルキル基(好適にはメチル)である)であり、そして n は金属上の形式電荷(例えば、 $0 \leq n \leq 7$)である]のものである。

本発明における使用に適する配位子には、遷移金属と σ 結合を介して配位できる1個もしくはそれ以上の窒素、酸素、燐および/または硫黄原子を有する配位子、遷移金属と π -結合を介して配位できる配位子、および遷移金属と μ -結合または η -結合を介して配位できる配位子が包含される。しかしながら、好適なN-、O-、P-およびS-含有配位子は下記式:



[式中、

R^{16} および R^{17} は独立してH、 C_1-C_{20} アルキル、アリール、ヘテロシクリル、および C_1-C_6 アルコキシで置換された C_1-C_6 アルキル、 C_1-C_4 ジアルキルアミノ、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)R^6R^7$ および $YC(=Y)R^8$ よりなる群から選択され、ここでY、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は以上で定義されている通りであるか、或いは

R^{16} および R^{17} が結合して以上で「ヘテロシクリル」基に関して記載されている通りの飽和、不飽和または複素環式環を形成することができ、

ZはO、S、 NR^{19} または PR^{19} であり、ここで R^{19} は R^{16} および R^{17} と同じ群から選択され、

各々の R^{18} は独立して各々のZに対する共有結合が近接位置(例えば、1,2-配

置)または β -位置(例えば、1,3-配置)にあるような C_2-C_4 アルキレン(アルカンジイル)および C_2-C_4 アルケニレン並びに各々のZに対する共有結合が近接位置にあるような C_3-C_8 シクロアルカンジイル、 C_3-C_8 -シクロアルケンジイル、アレンジイルおよびヘテロシクリレンよりなる群から選択され、そして m は1-6である]

の1つを有していてもよい。

上記の配位子の他に、 $R^{16}-Z$ および $R^{17}-Z$ の各々は Z が結合している R^{18} 基と共に環を形成して結合されたまたは縮合された複素環式環系(例えば以上で「ヘテロシクリル」に関して記載されている如きもの)を形成することもできる。或いは、 R^{16} および/または R^{17} がヘテロシクリルである時には、 Z は以上で Z に関して示されている定義の他に共有結合(これは単結合または二重結合であつてよい)、 CH_2 または R^{16} および/または R^{17} と縮合された4-7員の環であることができる。当該配位子用の環系例には、ビピリジン、ビピロール、1,10-フェナントロリン、クリプタンド、クラウンエーテルなどが包含される。

Z が PR^{19} である場合には、 R^{19} は C_1-C_{20} -アルコキシであることもできる。

CO(一酸化炭素)、ポルフィリン類およびポルフィセン類も本発明における適当な配位子として含まれ、後者の2種は1-6個の(好適には1-4個の)ハロゲン原子、 C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 アルコキシ基、 C_1-C_6 アルコキシカルボニル、アリール基、ヘテロシクリル基、およびさらに1-3個のハロゲンで置換された C_1-C_6 アルキルで置換されていてもよい。

本発明における使用に適する別の配位子には、式 $R^{20} R^{21} C(C(=Y)R^5)_2$ [式中、 Y および R^5 は以上で定義されている通りであり、そして R^{20} および R^{21} の各々は独立してH、ハロゲン、 C_1-C_{20} アルキル、アリールおよびヘテロシクリルよりなる群から選択され、そして R^{20} および R^{21} は結合して C_3-C_8 シクロアルキル環または水素化された(すなわち、還元された、非-芳香族または部分的もしくは完全に飽和した)(以上の「アリール」および「ヘテロシクリル」の定義に一致する)芳香族または複素環式環を形成することができ、(Hおよびハロゲン以外の)それらのいずれも1-5個のそして好適には1-3個の C_1-C_6 アルキル基、 C_1-C_6 アルコキシ基、ハロゲン原子および/またはアリール基で置換されていてもよい]の化

合物が包含される。好適には、 R^{20} および R^{21} の1つはHまたは負の電荷である。

別の適する配位子には、例えば、両者とも酸素および／または窒素原子上でC₁-C₄アルキル基もしくはカルボキシメチル基で1-4回置換されていてもよいエチレンジアミンおよびプロピレンジアミン；両者とも酸素および／または窒素原子上でC₁-C₄アルキルで1-3回置換されていてもよいアミノエタノールおよびアミノプロパノール；両者とも酸素原子上でC₁-C₄アミノ基で1或いは2回置換されていてもよいエチレングリコールおよびプロパノールグリコール；ジグリム、トリグリム、テトラグリムなどが包含される。

炭素を基にした適する配位子には、(以上で「アリール」基に関して記載されている通りの)アレン類およびシクロペンタジエニル配位子が包含される。炭素を基にした好適な配位子には、ベンゼン(これは1-6個のC₁-C₄アルキル基[例えば、メチル]で置換されていてもよい)およびシクロペンタジエニル(これは1-5個のメチル基で置換されていてもまたはエチレンもしくはプロピレン鎖を介して第二のシクロペンタジエニル配位子と結合されていてもよい)で置換されていてもよい。シクロペンタジエニル配位子が使用される場合には、遷移金属化合物中に対イオン(X')を含む必要はない。

好適な配位子には、未置換のおよび置換されたピリジン類およびビピリジン類(ここで置換されたピリジン類およびビピリジン類は以上で「ヘテロシクリル」に関して記載されている通りである)、アセトニトリル、(R¹⁰O)₃P、PR¹⁰₃、1,10-フェナントロリン、ポルフィリン、クリプタンド類、例えばK₂₂₂、およびクラウンエーテル類、例えば18-クラウン-6、が包含される。最も好適な配位子はビピリジン類および(R¹⁰O)₃Pである。

当該重合では、開始剤、遷移金属化合物および配位子の量および相対的割合はATRPを行うのに有効なものである。この開始剤／遷移金属化合物／配位子系での開始剤効果は一般的に非常に良好である(少なくとも50%、好適には $\geq 80\%$ 、より好適には $\geq 90\%$)。従って、開始剤の量は 10^{-4} -1 M、好適には 10^{-3} - 10^{-1} Mである。すなわち、開始剤は単量体に関して 10^{-4} :1- 10^{-1} :1、好適には 10^{-3} :1- 5×10^{-2} :1のモル比で存在することができる。0.1-1 Mの開始剤濃度が末端一官能性重合体の製造用に特に有用である。

開始剤に関する遷移金属化合物のモル割合は一般的には選択される1種もしくは複数の単量体を重合するのに有効なものであるが、0.0001:1-10:1、好適には0.1:1-5:1、より好適には0.3:1-2:1、そして最も好適には0.9:1-1.1:1であってよい。均質系中での重合の実施は遷移金属化合物対開始剤のモル割合が0.001:1程度の低さになるように遷移金属および配位子の濃度を減少させる。

同様に、遷移金属化合物に関する配位子のモル割合は一般的には選択される1種もしくは複数の単量体を重合するのに有効なものであるが、選択される配位子が占拠するであろう遷移金属化合物上の配位部位の数に依存する可能性がある。(普通の専門家は選択される配位子が占拠するであろう特定の遷移金属化合物上の配位部位の数がわかる。)配位子の量は(a)遷移金属化合物上の配位部位対(b)配位子が占拠するであろう配位部位の比が0.1:1-100:1、好適には0.2:1-10:1、より好適には0.5:1-3:1、そして最も好適には0.8:1-2:1となるように選択できる。しかしながら、当技術で既知であるように、溶媒または単量体が配位子として作用することも可能である。この出願目的のためには、単量体は配位子の範囲とは(a)異なっておりかつ(b)その範囲内に含まれない。

この重合は溶媒の不存在下で実施してもよい(「塊状」重合)。しかしながら、溶媒が使用される時には、適する溶媒にエーテル類、環式エーテル類、 C_5-C_{10} アルカン類、1-3個の C_1-C_4 アルキル基で置換されていてもよい C_5-C_8 シクロアルカン類、芳香族炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、そのような溶媒の混合物、並びに超臨界溶媒(例えば CO_2 、いずれのHでもFで置換されていてもよい C_1-C_4 アルカン類など)が包含される。

適するエーテル類には式 $R^{22}OR^{23}$ [式中、 R^{22} および R^{23} の各々は独立してさらに C_1-C_4 -アルコキシ基で置換されていてもよい炭素数1-6のアルキル基である]の化合物が包含される。好適には、 R^{22} および R^{23} の1つがメチルである時には、 R^{22} および R^{23} の他方は炭素数4-6のアルキルまたは C_1-C_4 -アルコキシエチルである。例にはジエチルエーテル、エチルプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、メチル t -ブチルエーテル、ジ t -ブチルエーテル、グリ

ム(ジメトキシエタン)、ジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)などが包含される。

適する環式エーテル類にはTHFおよびジオキサンが包含される。適する芳香族炭化水素溶媒にはベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンおよびクメンの異性体また複数の異性体の混合物が包含される。適するハロゲン化炭化水素溶媒には CH_2Cl_2 、1,2-ジクロロエタン並びに弗素および／または塩素で1-6回置換されたベンゼンが包含されるが、選択される1種もしくは複数のハロゲン化炭化水素溶媒が反応条件下で開始剤として作用しないことを確かめなければならない。

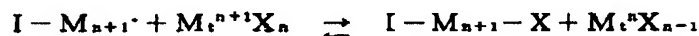
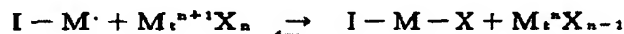
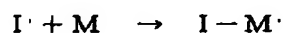
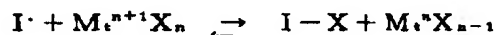
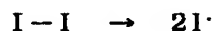
重合反応を制御するための重要事項は(1)開始剤中の基(R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13})と単量体上の1つもしくは複数の基($\text{R}^1 - \text{R}^4$)との反応性の調和、並びに(2)休止種(例えば、休止重合体連鎖)と遷移金属種(明細書のいたるところで論じられている通りである)中の結合分解および結合生成のエネルギー論との調和を含むであろう。開始剤と単量体の反応性の調和は置換基のラジカル安定化効果にある程度依存する。それ故、単量体が簡単なアルケンまたはハロゲン化されたアルケン(例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニルなど)である場合(例えば、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} が $\text{C}_1 - \text{C}_6$ アルキルである場合)には、ハロゲン化アルキル開始剤を選択できる。他方で、アレンーまたはエステルで安定化された単量体(例えば、(メタ)アクリレート、アクリロニトリルまたはスチレン)を重合しようとする場合には、同様な基により安定化された開始剤(ここでは R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の1つはアリール、ヘテロシクリル、アルコキシカルボニル、CN、カルボキシアミド [$\text{C}(=\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$] などである)により安定化される。開始剤および単量体上の置換基のそのような「調和」が開始剤および単量体の相対的反応性の有利な均衡を与える。

好適には、単量体、開始剤、遷移金属化合物および配位子は開始速度が重合体ラジカルに対するX基の成長および／または転移速度より1,000倍以上遅くなるように選択される。(本出願では、「成長」とは重合体-単量体付加物ラジカルを生成するための重合体ラジカルと単量体の反応をさす。)

この重合は塊状で、(例えば気相の単量体を予め開始剤および配位子と接触している触媒床上に通すことによる)気相で、密封容器中でまたはオートクレーブ中で実施できる。重合は -78° から 200° 、好適には 0° から 160° 、そして最も好適には 80° から 140° で実施できる。反応は単量体の少なくとも10%(好

適には少なくとも50%、より好適には少なくとも75%そして最も好適には少なくとも90%)を重合体に転化させるのに十分な長さの時間にわたり実施すべきである。典型的には、反応時間は5、6分から5日間、好適には30分間から3日間、そして最も好適には1から24時間であろう。重合は0.1から100気圧、好適には1から50気圧そして最も好適には1から10気圧の圧力において実施できる(が、密封容器中で実施する場合には圧力は測定できないかもしれない)。

「逆転」ATRPを実施することもでき、そこでは遷移金属化合物がその酸化状態にありそして重合は例えばラジカル開始剤、例えばアゾビス(イソブチロニトリル)(「AIBN」、過酸化物、例えば過酸化ベンゾイル(BPO)、またはペルオキシ酸、例えばペルオキシ酢酸もしくはペルオキシ安息香酸、により開始される。ラジカル開始剤は下記的方式で「逆転」ATRPを開始すると信じられている：



[式中、「I」は開始剤であり、 $M_t^n X_{n-1}$ は遷移金属化合物であり、Mは単量体であり、そして $I-M-X$ および $M_t^n X_{n-1}$ は上記の方法で「一般的な」すなわち「前方への」ATRPに関与する。

重合段階が完了した後に、生成した重合体を単離する。本方法の単離段階は既知の工程により実施され、そしてそれは適当な溶媒中での沈澱、沈澱した重合体の濾過、重合体の洗浄および重合体の乾燥を含むかもしれない。

沈澱は典型的には適当な C_5-C_8 -アルカンまたは C_5-C_8 -シクロアルカン溶媒、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンもしくはミネラルスピリッツを使用して、または C_1-C_8 -アルコール、例えばメタノール、エタノールもしくはイソプロパノール、または適当な溶媒の混合物を使用して実施することができる。好

適には、沈澱用の溶媒はヘキサン、ヘキサン類の混合物、またはメタノールである。

沈澱した(共)重合体は既知の方法に従い(例えばブフナー漏斗および吸引器を使用して)重力によりまたは真空濾過により濾過することができる。所望するなら重合体を次に重合体を沈澱させるために使用した溶媒で洗浄することができる。所望するなら沈澱、濾過および洗浄段階を繰り返してもよい。

単離されたら、既知の方法に従い(共)重合体中の空気を引っ張ることにより、真空などにより(好適には真空により)(共)重合体を乾燥してもよく、この(共)重合体を既知の方法に従いサイズ排除クロマトグラフィーにより分析および/または同定してもよい。

当該方法により製造される重合体は一般的には成形用材料(例えば、ポリスチレン容器)としておよびバリアーまたは表面材料(例えばポリ(メチルメタクリレート)、もしくはこれに関してはPLEXIGLASTMとして知られているPMMA)として有用である。しかしながら、従来のラジカル重合により典型的には製造される重合体より均一な性質を有する本方法により製造される重合体は特定用途における使用に最も適する。

例えば、ポリスチレンおよびポリアクリレートのブロック共重合体(例えば、PSt-PA-PStトリブロック共重合体)は有用な熱可塑性エラストマーである。ポリ(メチルメタクリレート)-ポリアクリレートトリブロック共重合体(例えば、PMMA-PA-PMMA)は有用な完全アクリル系熱可塑性エラストマーである。スチレン、(メタ)アクリレート類および/またはアクリロニトリルのホモおよび共重合体は有用なプラスチック、エラストマーおよび接着剤である。スチレンおよび(メタ)アクリレートまたはアクリロニトリルのブロックまたは

ランダム共重合体は高い耐溶媒性を有する有用な熱可塑性エラストマーである。

さらに、ブロックが極性単量体および非極性単量体の間で交互になっている本発明により製造されるブロック共重合体は高度に均一な重合体配合物を製造するための有用な両親媒性界面活性剤または分散剤である。本方法により製造されるスター重合体は有用な高衝撃性(共)重合体である。(例えば、STYROLUXTM、およびアニオンの重合されたスチレン-ブタジエンスターブロック共重合体

は既知の有用な高衝撃性共重合体である。)

本発明の(共)重合体は1,000~500,000g/mol、好適には2,000~250,000g/mol、そしてより好適には3,000~200,000g/molの数平均分子量を有してよい。塊状で製造される時には、数平均分子量は1,000,000までであってよい(最小量は以上と同じである)。数平均分子量はサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により測定することができ、或いは開始剤が1種もしくは複数の単量体からの容易に特徴づけられる基を有する時(1-フェニルエチルクロリドが開始剤でありそしてメチルメタクリレートが単量体である時)にはNMR分光計により測定することができる。

それ故、本発明は新規なブロック、マルチーブロック、スター、勾配、ランダム¹の超枝分かれおよび樹脂状結晶共重合体、並びにグラフトまたは「組み合わせ」共重合体も包括する。これらの異なるタイプの共重合体の各々を以下に記載する。

ATRPは「リビング」重合であるため、それは特に随時開始しそして停止することができる。さらに、重合体生成物は別の重合を開始するのに必要な官能基「X」を保有する。それ故、一態様では、第一の単量体が第一の重合段階で消費されると、次に第二の単量体を加えて第二の重合段階における成長重合体上に第二のブロックを生成することができる。同一もしくは相異なる1種もしくはそれ以上の単量体との追加重合を行ってマルチーブロック共重合体を製造することができる。

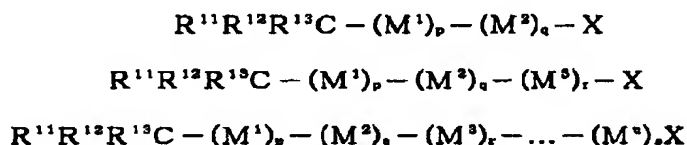
さらに、ATRPはラジカル重合であるから、ブロックは本質的にいずれの順

序で製造してもよい。イオン性重合中で要求されるように、連続的な重合段階が最も少ししか安定化されていない重合体中間体から最も安定化された重合体中間体の方へ流れなければならないブロック共重合体の製造に必ずしも限定されるものではない。(しかしながら、この出願に記載されているように、ある種の有利な反応設定選択は明らかになるであろう。しかしながら、本発明における有利な反応設定選択に限定されるものではない。)それ故、ポリアクリロニトリルまたはポリ(メタ)アクリレートブロックを最初に製造し、次にスチレンまたはブタジエンブロックをそれに結合させてマルチブロック共重合体を製造することができる。

さらに、このブロック共重合体の異なるブロックを結合させるためには結合基は

必ずしも必要ない。単に連続的な単量体を加えて連続的なブロックを生成することもできる。さらに、最初にこのATRP法により製造される(共)重合体を単離し、次に(成長重合体連鎖と新規な単量体との反応性を「調和」させるために)この重合体を異なる開始剤/触媒系を使用して追加単量体と反応させることも可能である。そのような場合には、生成物重合体は追加単量体のその後の重合用の新規な開始剤として作用する。

それ故、本発明は式：

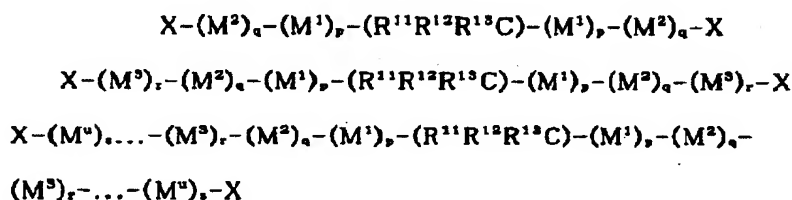


[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} およびXは以上で定義されている通りであり、 M^1 、 M^2 、 M^3 、... M^s までは隣接ブロックが同一でない(が非隣接ブロックは同一であってもよい)ように選択される各々ラジカル的に重合可能な(以上で定義されている通りの)単量体でありそしてp、q、r、...sまでは各々のブロックの数平均分子量が1,000-250,000g/モルであるように独立して選択され、適当な(既知の方法に従い実施される)末端基転化反応の後に、Xは例えばH、OH、 N_3 、 NH_2

、COOHまたはCONH₂であることもできる]

のブロック共重合体も包括する。

開始剤の $R^{11}R^{12}R^{13}$ 基が第二の「X」基を含有している場合には、ブロック共重合体は下記式：

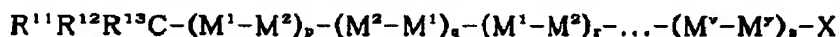


[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、X、 M^1 、 M^2 、 M^3 、... M^u まで、およびp、q、r、...sまでは以上で定義されている通りである]

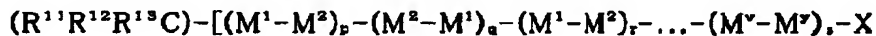
の1つを有する。

本発明はまた本質的にランダムである共重合体を製造するために有用である。
「本質的にランダムである」共重合体によると、これらの共重合体はラジカル重合

条件下でできる限り統計学的に不規則に近いものである。このATRP法は、単量体の1種が1個もしくは2個のかさばった置換基(例えば、1,1-ジアリールエチレン、ジデヒドロマロン酸C₁-C₂₀ ジエステル類、マレイン酸もしくはフマル酸のC₁-C₂₀ ジエステル類、無水マレイン酸および/またはマレインジイミド類[ここで Yは以上で定義されているようなNR⁸である]など)を有するホモ重合体を立体的考察により製造することは困難であるかもしれないランダム共重合体を製造するために特に有用である。それ故、本発明は式：



または

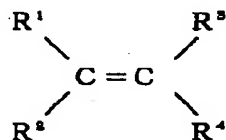


[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} およびXは上記のブロック共重合体に関して定義されている通りであり、 M^1 および M^2 は異なってラジカル的に重合可能な(以上で定義されている通りの)単量体であり、そして M^v は M^1 および M^2 の一方でありそして M^w は M^1 および M^2 の他方である]

のランダム共重合体にも関する。しかしながら、p、q、r、...sまでは共重合体の数

平均分子量は1,000—1,000,000g/モル、好適には2,000—250,000、そしてより好適には3,000—150,000g/モルであるように独立して選択される。(1)統計学的に不規則な単位の「ブロック」の合計数対(2)単量体単位の合計数の比は好適には少なくとも1:5、より好適には少なくとも1:8、そして最も好適には少なくとも1:10である。このランダム共重合体はこのブロック共重合体のいずれにおいてもブロックとして作用することもできる。

好適には、 M^1 および M^2 の少なくとも1つは式：



[式中、 R^1 および R^2 の少なくとも1つはCN、 CF^3 、炭素数4—20(好適には4—10、より好適には4—8)の直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、 C_3-C_8 シクロアルキル、アリール、ヘテロシクリル、 $C(=Y)R^5$ 、 $C(=Y)NR^6R^7$ および

$YC(=Y)R^8$ であり、ここでアリール、ヘテロシクリル、Y、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は以上で定義されている通りであり、そして

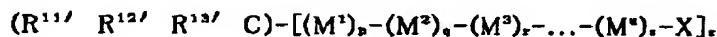
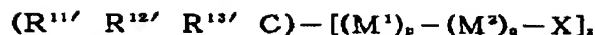
R^3 および R^4 は以上で定義されている通りであり、または

R^1 および R^3 が結合して式 $C(=O)-Y-C(=O)$ の基を生成し、ここでYは以上で定義されている通りである]

を有する。

本発明のためのより好適な単量体にはスチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸の C_1-C_8 エステル類および1,1-ジフェニルエチレンが含まれる。

本発明はいわゆる「スター」重合体および共重合体を製造するためにも有用である。それ故、開始剤が3個もしくはそれ以上の「X」基を有する場合には、「X」基の各々は重合開始部位として作用することができる。それ故、本発明はまた式：



[式中、 $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ は R^{11} 、 R^{12} および R^{13} と同じであるが但し条件として $R^{11'}$ 、 $R^{12'}$ および $R^{13'}$ は全部で2-5個のX基を含有しており、Xは以上のブロック共重合体に関して定義されている通りであり、 M^1 、 M^2 、 M^3 、...、 M^z は以上で当該ブロック共重合体に関して定義されている通りであり、そしてzは3-6である]

のスター(共)重合体も包括する。

本発明のスター(共)重合体を製造する際の使用に適する開始剤は、 $R^{11} R^{12} R^{13} C$ 基が(以上で定義されている通りの)「X」であることができる少なくとも2個の置換基を有するものである。好適には、これらの置換基は「X」と同一である。そのような開始剤の例にはクロロホルム、四塩化炭素、[以上からの挿入例]が包

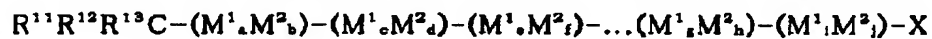
含される。このタイプの好適な開始剤には2,2-ビス(クロロメチル)-1,3-ジクロロプロパン、2,2-ビス(ブロモメチル)-1,3-ジブロモプロパン)、 α 、 α' 、 α'' -トリクロロおよび α 、 α' 、 α'' -トリブロモクメン、並びにヘキサキス(α -クロロおよび α -ブロモメチル)ベンゼン)が包含され、ヘキサキス(α -ブロモメチル)ベンゼンが最も好適である。

本発明の共重合体では、ブロックの各々は上記のホモ重合体に応じた数平均分子量を有していてもよい。それ故、本発明の共重合体はブロックの数(またはスター重合体の場合には、枝分かれ数×ブロックの数)×各々のブロックに関する数平均分子量範囲に相当する分子量を有する。

本発明はまた連続的なATRPにより製造されるグラフトまたは「組み合わせ」共重合体も包括する。それ故、第一のATRPにより単量体の少なくとも1種が以上の「X」基の記述により包括される $R^1 - R^4$ 置換基を有する(共)重合体を製造する。好適にはこの置換基はClまたはBrである。それ故、好適な単量体の例には塩化ビニル、1-もしくは2-クロロプロパン、臭化ビニル、1,1-もしくは1

, 2-ジクロローまたはジブロモエテン、トリクロローもしくはトリブロモエチレン、テトラクロローもしくはテトラブロモエチレン、クロロブレン、1-クロロブタジエン、1-もしくは2-ブロモブタジエンなどが包括される。より好適な単量体には塩化ビニル、臭化ビニルおよびクロロブレンが包括される。クロロブレンの第一のATRPで製造した(共)重合体を第二のATRPの前に、開始剤として第一のATRPにより製造された重合体を用いて(既知の方法により)水素化することが必要であるかもしれない。

勾配または減衰共重合体はATRPを使用して加えられる2種もしくはそれ以上の単量体の割合を調節することにより製造することができる。例えば、第一の単量体の第一のブロック(すなわちオリゴマー)を製造し、次に第一の単量体および第二の異なる単量体の混合物を例えば1:1-9:1の第一の単量体対第二の単量体の割合で加えることができる。全ての単量体の転化後に、第一の単量体-第二の単量体混合物のその後の転化により第一の単量体対第二の単量体の割合が異なるその後の「ブロック」を与えることができる。それ故、本発明はまた式:



[式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} およびXは以上でブロック共重合体に関して定義されている]

る通りであり、 M^1 および M^2 は異なるラジカル的に重合可能な(以上で定義されている通りの)単量体、そしてa, b, c, d, e, f, ... g および h までは $a+b+c+d=100$ でありそして(e+f)、(g+h) および (i+j) のいずれまたは全て=100または0であるように独立して選択される負でない数であり、ここでa:b比は100:0-0:100であり、c:d比は $c < a$ および $d > b$ であるような95:5-5:95(好適には90:10-10:90)であり、そして適用可能ならe:f比は $e < c$ および $f > d$ であるような90:10-10:90(好適には80:20-20:80)であり、そしてブロックの数、連続的ブロック中の第一の単量体対第二の単量体のモル比の終点が徐々に5だけ(好適には10だけ)減少または増加してもよく、そのためe:f比は $e \neq c$ および $f \neq d$ であるような5:95-95:5(好適には10:90-90:10)であり、そしてi:jは $i \neq e$ および $j \neq f$ であるような0:100-100:0である]

の共重合体も包括する。

好適には、連続的「ブロック」中の第一および第二の単量体の割合はその前のブロックから少なくとも10% (例えば、 $c=a\pm 10$ および $b=d\pm 10$) だけ、好適には少なくとも20% だけ、且つ最大50% まで変動する。別の態様では、第一および第二の単量体の相対的な割合は連続的な方法で例えばプログラム可能な注射器または原料供給ポンプを用いて調節することができる。

開始剤または単量体が離れている (すなわち、共役結合されていない) エチレンまたはアセチレン部分を有する置換基を含有する時には、ATRPを使用して橋かけ結合された重合体および共重合体を製造することができる。

当該方法により製造される重合体および共重合体はラジカル重合により製造される (共) 重合体に比べて驚異的に低い多分散を有する。典型的には、重量平均分子重量対数平均分子重量の比

(M_w/M_n) は ≤ 1.5 、好適には ≤ 1.4 であり、そして1.10もしくはそれ以下程度低くてもよい。

「リビング」(共) 重合体連鎖はXまたはX' を末端基としてまたは一つの態様では重合体連鎖の単量体単位中の置換基として含む開始剤部分を保有するため、それらは末端官能性剤または連鎖内官能性剤と考えられる。そのような (共) 重合体を直接使用してもよくまたは橋かけ結合、連鎖延長、反応性射出成形 (RI

M) および他のタイプの重合体 (例えばポリウレタン類、ポリイミド類、など) の製造を含む他の反応用の他の官能基に転化させてもよい。

本発明は下記の利点を与える：

——イオンおよび他の連鎖重合と比べて多数のそして広範囲の単量体をラジカル重合により重合することができ、

——当該方法により製造される重合体および共重合体は低い多分散 (例えば、 $M_w/M_n \leq 1.5$ 、好適には ≤ 1.4 、より好適には ≤ 1.25 、そして最も好適には ≤ 1.10) を示すため、(共) 重合体性質におけるより大きい均一度を確実にし、

——繰り返し重合体単位と同じ構造を有する末端基を与える開始剤 (開始剤としての1-フェニルエチルクロリドおよび単量体としてのスチレン) を選択する

ことができ、

——当該方法は単量体の高い転化率および低い開始剤効率を与え、

——当該方法は優れた「リビング」特性を示すため、イオン方法により製造することができないブロック共重合体の製造を促進させ、

——当該方法により製造される重合体はリビングイオン重合により製造される重合体に匹敵するように明確に規定され且つ高度に均一であり、

——末端—官能性開始剤(例えば、 COOH 、 OH 、 NO_2 などの基を含有する)を使用して一容器中で末端—官能性重合体を与えることができ、

——当該方法により製造される(共)重合体の末端官能性(例えば、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 CO_2R)を他の官能基に容易に転化させることができる(例えば、 Cl 、 Br および I を既知の方法により OH または NH_2 に転化させることができ、そして CN または CO_2R を既知の方法により加水分解してカルボン酸を製造することができる)ため、(例えば、長鎖ポリアミド類、ポリウレタン類および/またはポリエステル類を製造するための)ある種の延長方法におけるそれらの使用を促進させ、そして

——いくつかの場合には(例えば、「 X 」が Cl 、 Br および I である場合には)、当該方法により製造される重合体の末端官能性を既知の方法により減少させて繰り返し重合体単位と同じ構造を有する末端基を与えることができる。

以下では、ATRPに対して影響する種々のパラメーターを研究するための

ATRPに関して本発明者により行われた研究を記載しよう。例示実験処方を以下に記す。

Cu(I)X' / Bpy (ここで $\text{X}=\text{X}'=\text{Cl}$ または Br である)と組み合わせられた多数の商業用ハロゲン化アルキル類 R-X を、スチレン、(メタ)アクリレート類および他のラジカル的に重合可能な単量体の原子転移ラジカル重合(ATRP)用の有効なモデル開始剤系として使用することができる。ラジカル重合の効率的な制御に関する指針を与えるためにATRP中の種々のパラメーターの影響を以下で論じる。

ハロゲン化アルキル R-X を用いて、そして2,2'-ビピリジンにより錯化さ

れた CuX' の存在下で開始されたスチレンおよび(メタ)アクリレートの原子転移ラジカル重合。モデル系中で開始剤として1-フェニルエチルクロリド(以下では「1-PECl」)、触媒として1モル当量の Cu(I)Cl 、そして配位子として3モル当量の2,2'-ビピリジン(以下では「Bpy」)(触媒および配位子の両者の当量は1-PEClに関する)を使用すると、スチレン(以下では「St」)のいわゆる原子転移ラジカル重合(ATRP)が「リビング」方式で 130°C において進行する。同様に、種々の $1:1:3 \text{ R-X}:\text{CuX}':\text{Bpy}$ を使用する種々の温度におけるスチレンおよび種々の(メタ)アクリレート類の原子転移ラジカル重合も優れた低い多分散(1.15程度の低さ、以下の表1を参照のこと)を有する予期された分子量($M_n > 10^5$)の生成物重合体を与える。

表1
RX/CuX' /Bpy'を用いて開始されたスチレンおよび種々の(メタ)アクリレート類のATRPに関する特性データ

単量体	RX' / CuX'	T (°C)	M _n ^a	M _w ^{sec}	M _w /M _n
スチレン	1-PECl/CuCl	130	120,000	110,500	1.45
		100	97,000	93,300	1.50
	1-PEBr/CuBr	80	8,300	8,000	1.25
MA	2-EPNCl/CuCl	130	30,500	31,000	1.40
	2-EPNBr/CuBr	80	19,100	21,500	1.25
	2-MPNBr/CuBr	100	27,500	29,000	1.15
	α,α'-Br ₂ -xylene/ CuBr	100	29,500	31,000	1.25
BuA'	2-MPNBr/CuBr	130	15,000	13,500	1.50
MMA'	2-EiBBBr/CuBr	100	10,000	9,800	1.40

・RX'/CuX' /Bpy'のモル比=1/1/3; ' 1-PECl:1-フェニルエチルクロリド、1-PEBr:1-フェニルエチルプロミド、2-EPNCl:2-クロロプロピオン酸エチル、2-EPNBr:2-プロモプロピオン酸エチル、2-MPNBr:2-プロモプロピオン酸メチル、2-EiBBBr:2-プロモイソ酪酸エチル; °式1に従い計算された; ' 酢酸エチル中50容量%溶液

(メタ)アクリル酸エステル類のATRPの制御された特性の説明例として、図

3は1-PECIを用いてCu(I)Cl(1当量)およびBpy(3当量)の存在下で開始された130°Cにおけるアクリル酸メチル([MA])塊状重合の動力学を表示している。 $\ln([M]_0/[M])$ 対時間(t 、分)の線状半対数動力学プロットは、成長ラジカルの濃度が一定であること並びに停止反応が最少であることを示している。

さらに、実験的分子量 $M_{n, SEC}$ は単量体転化率につれて増加し(図4)そして式1:

$$M_n = (\Delta[M]/[R-X]_0) \times (MW)_0 \quad (1)$$

[式中、 $\Delta[M]$ は消費された単量体MAの濃度を表し、 $[R-X]_0$ は1-PECIの初期濃度を表し、そして $(MW)_0$ はMAの分子量を表す]

により計算される理論的分子量 $M_{n, th}$ と合致する(図5)。これらの結果は、1-PECIが有効な開始剤として作用すること、および多数の活性連鎖はMA重合中に実際に未変化のままであることの証明を与える。それ故、停止および転移副反応はそれらが存在しても意義がない。これらの結果の両者は、MAのATRPが「リビング」法であることを示唆している。

さらに、MAの一連の塊状ATRPを種々の単量体/開始剤モル比 $[MA]_0/[1-PECI]_0$ 、および3/1/1の一定の配位子/触媒/開始剤モル比を用いて130°Cにおいて実施した。図6は実験的分子量 $M_{n, SEC}$ と式(1)により計算された理論的分子量 $M_{n, th}$ との相互関係を示す。 $1.5 \times 10^3 - 1.35 \times 10^5$ の分子量範囲において線状のプロットが得られる。直線の傾斜は0.95であるため、高い開始剤効率を示している。これらの結果も1:1:3 1-PECI:CuCl:Bpyを用いて開始されるMA重合の「リビング」法を支持している。

原子転移ラジカル重合により得られる重合体の末端基分析。ATRP技術により合成される低分子量ポリスチレンの連鎖端部の性質を 1H NMR分光計により分析した。図7は開始剤として2-クロロプロピオニトリルを使用して1モル当量のCuClおよび3モル当量のBpyの存在下で130°Cにおいて製造されたPStの 1H NMRスペクトルを表示している。4.2-4.4ppmにおける2つの幅の広い信号は予期した構造1の末端基aの2種の立体異性体(mおよびr)に指定される。さ

らに、図7中の0.85および0.96ppmにおける2つの別の幅の広い帯は末端基dの2種の立体異性体(mおよびr)を表している。

^1H NMRスペクトル中の2種の末端基共鳴に関する積分値の比較(図7)はaおよびdの3:1モル比を示す。これは、St重合が2-プロピオニトリルラジカルを用いて開始されそして(1-プロピオニトリル基に関して)等モル量の塩素原子を用いて効果的に脱活性化されたことを示唆することができる。さらに、1.2ppm~2.5ppmにおけるポリスチレン連鎖の骨格中の6.5ppm~7.3ppmにおけるフェニル基を有する末端基e並びに他の基bおよびcの積分の比較はSEC測定から得られるものと同様な分子量($M_{n,NMR} \sim 2000$ 対 $M_{n,SEC} \sim 2100$)を与えて、2-クロロプロピオニトリルによる定量的開始を示している。この結果はATRPにおける高い開始剤効果を示している。

原子転移ラジカル重合の立体化学性。ATRPの機構をさらに良く理解するために、MMA重合の立体化学性を研究した。

ポリ(メチルメタクリレート)、PMMA、のタクチシティーをC=O基および第4級炭素原子の ^{13}C NMR並びに α -メチル基の ^1H NMRから計算した。7.2ppmにおける CDCl_3 の対照ピークに対して、C=O基および第4級炭素原子の ^{13}C NMR共鳴をそれぞれ175-179ppmおよび44-46.5ppmの領域で記録する。 ^{13}C 信号の指定はPeat and Reynolds法で実施した(Bamford, Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry, Jenkins, A. D. and Ledwith, A., eds, John Wiley & Sons, London(1974), p. 52; および Peat et al, Tetrahedron Lett., 1972, 14, 1359を参照)。

図8Aは、100°Cにおいて1/1/3のモル比の2-ブロモイソ酪酸メチル(「2-MiBBr」)、CuBrおよびBpyを使用して製造されたPMMAのC=O基および第4級炭素原子の ^{13}C NMRを示しており、そして図8Bは古典的なラジカル開始剤、AIBNを使用して製造されたPMMAのC=O基および第4級炭素原子の ^{13}C NMRを示している。両者のスペクトルはほとんど同じである。実際に、5個の配列までは、例えばAIBNまたはBPOの如き古典的なラジカル開始剤および種々のATRP開始剤系を使用して製造されるPMMAは実験誤差限度内で同じ組成を有する(以下の表2を参照のこと)。さらに、ATRPによ

り製造されるPMMA

の立体化学性は ~ 1 の ρ 値により示されるようにベルノウリアン法と一致するようである。これらの結果は、このCu(I)X'で触媒作用を受ける重合および従来のフリーラジカル重合における同じタイプの活性種の存在を示している。当該結果で観察された立体化学性および位置化学性における同様性は、他の人々により報告されたBu₃SnHが介在するラジカル環化およびCu(I)で触媒作用を受ける塩素転移環化で観察された結果と一致する((a) Bellus, D. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c) Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637を参照)。

原子転移ラジカル重合に対する開始剤の構造の影響。表3は種々の市販の塩化アルキル類、Cu(I)Cl(1mol当量)およびBpy(3mol当量)をそれぞれ開始剤、触媒、および配位子として使用した130℃におけるスチレンのATRPに関するデータを報告する。誘導または共鳴-安定化用置換基(例えばCl転移原子、CN、COOR、および/またはアリール[Ph]の他の2個もしくはそれ以上のハロゲン原子)のいずれかを有する開始剤が有効な一官能性または二官能性開始剤として作用することができる(すなわち、高い開始剤効率[f] > 0.9)および狭い分子量分布[例えば、 $M_w/M_n \sim 1.25-1.5$]を与える)。

い分子量分布を有する未制御重合体を与える。これらの結果は同様な条件下で開始剤の不存在下で得られるものと非常に似ている(以下の表3を参照のこと)。これらの結果はStのATRP用の開始剤としての C_4H_9Cl および CH_2Cl_2 の非常に劣悪な効果を示している。

表3に示された結果は炭素-ハロゲン化物結合強度または結合解離エネルギー(BDE)に仮定的に関連させる可能性を示した。例えば C_4H_9Cl 及び CH_2Cl_2 の如き高いBDEを有する開始剤(Wang et al, *Macromolecules*, 1993, 26, 5894 および Baumgarten et al, *Macromolecules*, 191, 24, 353を参照のこと)に関しては、開始剤から $Cu(I)Cl$ への塩化物原子転移は強い炭素-塩素結合のために非常に難しいようである。誘導または共鳴-安定化用置換基の開始剤中への導入が $C-Cl$ 結合のBDEを減少させ(上記のWang et al および Baumgarten et al)、そして塩素原子転移による開始ラジカルの発生が容易に且つ効率的となって、StのATRPにおける高い開始剤効率および狭いMWDが得られる。

表3

CuCl(1mol当量)およびBpy(3mol当量)の存在下での
種々の開始剤を用いるスチレンATRP^a

開始剤	[In*] ₀ (10 ³ M)	M _{n,th} ^b	M _{n,exp}	M _w /M _n
-	-	-	134,700	1.95
C ₆ H ₅ Cl	0.082	10,000	111,500	1.75
CH ₂ Cl ₂	0.085	9,700	129,000	2.20
CHCl ₃	0.040	20,500	21,900	1.45
CCl ₄	0.047	17,600	15,500	1.30
CH ₂ CH(Cl)CN	0.037	22,300	22,400	1.35
CH ₂ CH(Cl)CN	0.35	2,280	2,100	1.25
CH ₂ CH(Cl)COOC ₂ H ₅	0.038	21,500	20,000	1.45
CH ₂ CH(Cl)COOC ₂ H ₅	0.65	1,210	1,290	1.35
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	0.075	11,000	10,600	1.45
ClCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ Cl	0.12	6,890	6,600	1.45

^a 重合の転化率:90%—100%

^b 1当量を基にして計算された

In*:開始剤

例えばMAおよびMMAの如き他の単量体のATRPに関しても同じ結論が観察されることをここで指摘すべきである。

原子転移ラジカル重合に対する重合体構造M_n、および重合体状ハロゲン化物M_n-X'の影響。図9は同じ開始剤系1-PEC1/CuCl/Bpy(1/1/3)を使用する同じ実験条件下での塊状でのそして130℃における3種の代表的単量体であるSt、MAおよびMMAのATRPの動力学プロットを示す。

図9中の線状の動力学プロットの傾斜によりSt、MAおよびMMAのATRPにおける見掛け成長速度定数(k_p^{app})を計算することができる。さらに、対応する熱力学的パラメーターである A_p および E_p がわかると、種々の温度 k_p における絶対成長速度および成長ラジカルの静止濃度 $[P\cdot]_{st}$ をそれぞれ式(5)および(6)に従い推定することができる:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p \times [M] \times [P\cdot]_{st} \quad (2)$$

ここに記載された各々の系に関しては $[P\cdot]_{st}$ は一定であると考えることができる。従って、

$$-d[M]/dt = k_p \times [M] \times [P\cdot]_{st} = k_p^{app} \times [M] \quad (3)$$

および

$$\ln([M]_0/[M]) = k_p^{app} \times t \quad (4)$$

$$\ln(k_p) = \ln(A_p) - (E_p/RT) \quad (5)$$

$$[P\cdot]_{st} = k_p^{app}/k_p \quad (6)$$

表4は1-PEC1/CuCl/Bpy(1/1/3)を用いて130°Cにおいて開始されたSt、MAおよびMMAの塊状ATRPにおける成長ラジカルの動力学データ

および推定濃度を示す。成長ラジカルの濃度は $[P\cdot]_{MMA} > [P\cdot]_{St} \approx [P\cdot]_{MA}$ の順序で減少する。

表4

1-PEC1/CuCl/Bpy(1/1/3)を用いて130℃において開始された

St、MAおよびMMAの塊状ATRPにおける

成長ラジカル[P[•]]の動力学データおよび推定濃度

単量体	MA	MMA	St
[1-PEC1] ₀ (mol/l)	0.038	0.038	0.038
[M] ₀ (mol/l)	11.1	9.36	8.7
k _p ^a , 130°C (10 ³ mol/l s ⁻¹)	14.1 ^a	3.17 ^b	6.87 ^c
k _p ^{app} , 130°C (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	3.14	5.83	1.35
[P [•]] (10 ⁻⁷ M)	0.22	1.84	0.19

^a : $\ln k_{p,MA} = 18.42 - (3574/T)$, Odian, G. Principles of Polymerization, Wiley-Interscience, New York, 1991 を参照;

^b : $\ln k_{p,MMA} = 14.685 - (2669/T)$, Hutchinson et al, Macromolecules, 1993, 26, 6410 を参照;

^c : $\ln k_{p,St} = 16.786 - (3204/T)$, 上記の Hutchinson et al を参照。

原子転移ラジカル重合に対する転移原子(脱離基) X' の影響。原子転移法はM_n - X' 中の結合分解および結合生成の強度を反映するため、脱離基 X' が原子転移反応の調節に強く影響すると予測される。

表5から、ATRPはXが臭素である時にはXが塩素である時と比べて本質的に早いことに注目できる。これはXが臭素である時にはXが塩素である時と比べて重合方法における比較的多い成長ラジカルの存在により説明することができる。

重合のリビング特性に対する脱離基の影響も意義がある。例えば、同じモル比の開始剤/CuX' /Bpyおよび同じ開始ラジカルであるプロピオン酸エチルを使用する100℃におけるMA重合では、高い単量体転化率(例えば、>50%)では

、 $X=X' = \text{Br}$ または Cl である時には実験分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は理論的分子量 $M_{n, \text{th}}$ と非常に近くなる。しかしながら、相対的に低い(例えば、 $<50\%$)場合には、 $X=X' = \text{Cl}$ (「 Cl ATRP 」)である時には $X=X' = \text{Br}$ (「 Br ATRP 」)である時と比べて $M_{n, \text{th}}$ は大きい(図10および11を参照)。

さらに、 Cl ATRP により得られる生じた重合体の多分散は一般的には Br ATRP により得られる多分散より大きい(例えば、 $1.15-1.35$ 対 $1.30-1.50$ の M_w/M_n 、図10および11を参照)。

表5

種々の温度におけるATRPの動力学に対する脱離基の影響*

単量体	T, °C	ATRP	k_p^{app}	k_p°	$[P^\circ]$
			10^{-5} s^{-1}	10^3 mol/l	10^{-9} mol/l
MMA	80	Cl ATRP	~ 1.71	1.24	13.8
		Br ATRP	~ 3.52	1.24	28.4
MA	80	Cl ATRP	b	4.01	-
		Br ATRP	~ 1.28	4.01	3.19
	100	Cl ATRP	1.45	6.89	2.10
		Br ATRP	3.47	6.89	5.02
St	80	Cl ATRP	b	2.23	.
		Br ATRP	~ 1.45	2.23	6.50

* 1-PEClおよび1-PEBrがそれぞれClおよびBrATRP用の開始剤として

$[1-\text{PEX}]_0 = 0.1\text{M}$ および $[1-\text{PEX}]_0 / [\text{CuX}]_0 / [\text{Bpy}]_0 = 1/1/3$ で使用された;

† 40時間で重合体を検出できなかった。

原子転移ラジカル重合に対する開始剤系 $\text{R-X}/\text{CuX}/\text{Bpy}$ 中の成分濃度の影響。ATRP機構をより良く理解するために、重合の動力学およびリビング特性に対する開始剤系組成物中の成分の影響を研究した。

前の章で論じられたように、動力学半対数により見掛け速度定数 k_p^{app} の計算が可能になり、そしてそれにより開始剤、触媒、および配位子の外側順序を測定することができる:

$$k_p^{\text{app}} = d(\ln[M])/dt = k[\text{RX}]_0 \times [\text{CuX}]_0 \times [\text{Bpy}]_0 \quad (7)$$

および

$$\ln(k_p^{app}) = \ln(k) + x \ln([RX]_0) + y \ln([CuX]_0) + z \ln([Bpy]_0) \quad (8)$$

塊状での130°CにおけるSt ATRPに関する $\ln(k_p^{app})$ 対 $\ln([1-PECl]_0)$ 、 $\ln(k_p^{app})$ 対 $\ln([CuCl]_0)$ 、および $\ln(k_p^{app})$ 対 $\ln([Bpy]_0)$ のプロットは図12A-Cに示されている。これらのグラフで観察される部分はそれぞれ $[1-PECl]_0$ 、 $[CuCl]_0$ 、及び $[Bpy]_0$ に関して約1、0.4及び0.6である。開始剤 $[1-PECl]_0$ 中

の k_p^{app} が一番であることが予測される。しかしながら、系の試験は不均質であり、それぞれ $[CuCl]$ および $[Bpy]$ において0.4および0.6の順に関して正確な物理的意味を与えることは困難である。

Stの上記のATRPのリビング特性に対する開始剤系中の成分組成の影響は数種の重要な特徴を示す。図13からわかるように、開始剤効率および分子量分布に対する $[CuCl]_0$ の意義ある影響はないようである。実際に $1-PECl$ に関する0.3モル当量の $CuCl$ の存在下でも、実験分子量 $M_{n,SEC}$ は単量体の転化につれて依然として線状に増加しそして式1により得られる理論的分子量に近づく(図13A)。同様な結果はMAに関しても見られる(図5および14)。これらの発見は、ATRPでは CuX が触媒として作用しそして触媒量の Bpy と錯化された CuX の添加がこれらの不均質系中でも制御ATRPを促進させるのに十分であることを示唆している。

遷移金属触媒作用を受ける原子転移ラジカル付加および遷移金属触媒作用を受ける転移ラジカル重合。上記の如く、原子転移ラジカル重合ATRPは一連の連続的原子転移ラジカル付加ATRAとして考えることができる。転移金属触媒作用を受けるATRAから遷移金属触媒作用を受けるATRPへの連続的変換に関する予備条件は、重合体状ハロゲン化物 M_n-X の数を M_n^* により効果的に活性化できることである(図2)。この研究は Bpy の存在下での $Cu(I)/Cu(II)$ レドックス法が目標を達成できることを示している。

実際に、ATRA法で起きる可能性のある重合を防止し且つ重合体状付加物 $R-M-X$ を良好ないし優れた収率で得るためには、有機化学者はしばしば(1)ラ

ジカル源としての活性化された有機ハロゲン、(2)共鳴-安定化用置換基のない末端アルケン類または(3)ラジカル原料としての活性化された有機ハロゲンおよび共鳴-安定化用置換基のない末端アルケン類の両者を使用する((a) Bellus, D. Pure & Appl. Chem. 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c) Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.;

Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1992, 57, 1682; (e) Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 5533; (f) Hirao et al, Syn. Lett., 1990, 217; および(g) Hirao et al, J. Synth. Org. Chem. (Japan), 1994, 52(3), 197; (h) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. Chem. Rev., 94, 519(1994)を参照)。そのような条件下で、遷移金属種 M_n に対して $R-M-X$ は $R-Y$ よりはるかに反応性が小さいため(図1)、フリーラジカル $R-M$ のそれ以上の生成は動力学的にあまり好ましくない。

ここに記載された結果により、下記のパラメーターがATRAからATRPへ転換の成功を促進させるのに重要であることがわかる。第一に、適切な配位子(例えば、Bpy、 $P(OEt)_3$)の使用が遷移金属化合物(例えば、 CuX)の溶解度を配位により高めて、開始剤からのハロゲン原子の分離を促進させることができ、そしてさらに重要なことに開始および成長ラジカルの生成で休止重合体状ハロゲン化物 $R-M_n-X$ からの転移原子または基の分離を促進させることができる(図2)。第二に、表3に示されているように、開始剤中の誘導または共鳴安定化用置換基のいずれかの存在が成長PStおよびPMMA連鎖中の開始ラジカル $R\cdot$ を発生させるために有利である。最後に、実際には高い重合温度の使用が特にC1 ATRP用には有利である(表5)。実際には、多くのATRA法もどちらかという高温を使用する。

本発明以前には、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ はアルケン類に対する CCl_4 の単量体状付加だけを促進することが知られていた。ごく最近では、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ が 60°C においてメチルアルミニウムビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシド)の存在下で制御ラジカル重合を誘発させた(Sawamoto et al, *Macromolecules*, 195, 28, 1721)。しかしながら、本発明者は高い重合温度(例えば、 130°C)において、多くのラジカル的に重合可能な単量体がメチルアルミニウムビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシド)または他のそのような活性化剤の不存在下で ATRP を受けることを観察した。その結果として、成長ラジカル生成では遷移金属種に対する比較的反応性の小さい単量体状または重合体状ハロゲン化物の反応性を高めるための手段として重合温度を(メチルアルミニウムビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシド)または他の活性化剤を含むものより)高めるてもよい。実際に、活

性化剤は重合機構における変化をもたらすことがありうる。

ラジカル付加対配位挿入。ATRPの機構に関して、回答しなければならない重要な疑問点はATRPが重合中のラジカル中間体を実際に含むかどうかである。

銅、ルテニウム、鉄、バナジウム、ニオブなどの塩類および/または錯体類を含むある種の遷移金属種をハロゲン化アルキル R-X と反応させることによるラジカル中間体の生成は文献に記載されている((a) Bellus, D. *Pure & Appl. Chem.* 1985, 57, 1827; (b) Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. N. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 1993; (d) Seijas et al, *Tetrahedron*, 1992, 48(9), 1637; (e) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 1682; (f) Hayes, T. K.; Villani, R.; Weinreb, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5533; (g) Hirao et al, *Syn. Lett.*, 1990, 217; および (h) Hirao et al, *J. Synth. Org. Chem. (Jap*

an), 1994, 52(3), 197; (h) Iqbal, J.; Bhatia, B.; Nayyar, N. K. Chem. Revl, 94, 519(1994)およびKochi, J. K., Organometallic Mechanisms and Catalysis, Academic Press, New York, 1978並びにここに引用された参考文献を参照)。さらに、 $R-X$ /遷移金属種をベースとしたレドックス開始剤、例えば $Mo(CO)_6/CHCl_3$ 、 $Cr(CO)_6/CCl_4$ 、 $Co_4(CO)_{12}/CCl_4$ 、および $Ni[P(OPh)_3]_4/CCl_4$ 、がラジカル重合を促進させることも知られている(Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p. 123を参照)。これらのレドックス開始剤で促進された重合におけるフリーラジカルの関与は末端基分析およびESR分光計によりラジカルの直接的観察により支持された(Bamford, Proc. Roy. Soc., 1972, A, 326, 431を参照)。

しかしながら、異なる遷移金属種は異なる方法で作用するかもしれない。それらは原子転移反応を誘発するかもしれずまたは金属-錯化されたラジカル源を提供するかもしれずまたはラジカル中間体を含まない触媒サイクルを開始させるかもしれない(上記のCurran et al, J. Org. Chem. 及びJ. Am. Chem. Soc.)。

実際に、例えば CuX の如き添加剤、本発明に適する触媒を使用する数種の例はこれまでに一部のポリハロアルカン類、例えば、 CCl_4 およびアルケン類の間の反応が多くの場合に1:1付加物だけを例外的にもたらすことを報告していた(上記のBellus)。著者は、ラジカル付加の場合には高い有機ポリハロゲン化物/アルケン比でもかなりの量のテロマー生成が予期されると主張した。それ故、彼らは $Cu(I)Cl$ が原子転移法により炭素-ハロゲン結合を分解させて炭素ラジカルおよび $Cu(II)$ 種を生成する(図2)かまたは全体的な二電子変化およびその後の炭素-銅(III) σ -結合へのアルケンの挿入および生成した新しい $Cu(III)$ 種3を用いるハロゲン配位子転移(還元性除去)により $Cu(III)$ 種2を生成する(図15)かどうかを疑問視した。

これまでの観察とは非常に対照的に、 CCl_4 を含むハロゲン化物開始剤を触媒としてのBpyにより錯化された CuX と共に使用する時にはアルケン類の重合が

起きることを本発明は示している。錯化されていないCuX種はハロゲン原子を1:1単量体状付加物から除去して原子転移ラジカル重合を促進させるのに十分なほど強力ではない。下記のように、1-PECl/CuClを用いて開始される配位子なしでのStの重合は良好に制御されない熱的自己-開始重合である。

さらに、古典的ラジカル開始剤および種々の開始剤/CuX/Bpy系で開始されるMMAの重合の立体化学性における類似性(表2)は仮定挿入法(図16)を拒絶できることを示唆している。金属配位ラジカル(図17)がR-X/CuX/Bpy系で開始されるアルケン類の重合において含まれていてもよいが、単純ラジカル法が最も有望であろう(図2)。フリーラジカル中間体の関与は、(1-PEClに関して)1.5モル当量のガルビノキシルの添加が重合を効果的に抑制するがスチレン重合は1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)を用いて18時間以内に開始されたという観察によっても支持されている。ATRPにおいて中間的に生成するラジカルの存在に関する別の証拠は、ATRPランダム共重合に関する単量体反応性比が古典的なランダム重合法に関する単量体反応性比と似ているという事実である(すなわち、100°Cにおいて2-EiBBr/CuBr/Bpyで開始されたATRPに関する $r_{\text{MMA}} = 0.46 / r_{\text{St}} = 0.48$ 、および60°CにおいてBPOで開始されたラジカル重合に関する $r_{\text{MMA}} = 0.46 / r_{\text{St}} = 0.58$)。

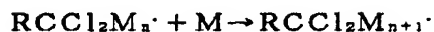
原子転移ラジカル重合対レドックスラジカルテロマー化。ラジカルテロマー化は遷移金属種をベースとしたレドックス触媒により開始できることは既知である。その機構は一般的に以下に示されているように記載される：

式2

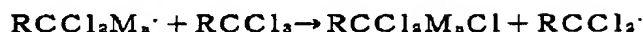
開始:



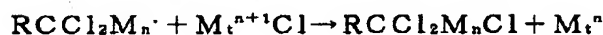
成長:



連鎖転移:



停止反応:



ATRPとレドックスラジカルテロマー化との間の基本的な差は以下の通りである。ATRPでは、重合体状ハロゲン化物 $\text{R}-\text{M}_n-\text{X}$ は休止種として行動する(図2)。それらは遷移金属種 M_i^n により繰り返し活性化されて成長ラジカル $\text{R}-\text{M}_n$ および酸化遷移金属種 M_i^{n+1} を生成することができ、それらはさらに $\text{R}-\text{M}_n\cdot$ と反応して $\text{R}-\text{M}_n-\text{X}$ および M_i^n を再生することができ、すなわち可逆的転移法である。

ATRPとは対照的に、レドックスラジカルテロマー化は減衰転移法を代表するものであり、そこでは生じた重合体状ハロゲン化物 $\text{R}-\text{M}_n-\text{X}$ は不活性連鎖である(上記の式2を参照のこと)。従って、レドックスラジカルテロマー化で得られた分子量は単量体の転化につれて増加しないが、ATRP中のその分子量は単量体転化率の増加につれて線状に増加する。

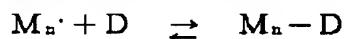
原子転移ラジカル重合に影響する因子。(a)「リビング」/制御ラジカル重合。ATRPの制御をよりよく記載するには、「リビング」/制御ラジカル重合に関する一般的性質の論議が必要である。

ラジカル重合における成長種であるフリーラジカルは高い反応性を有する種である。アニオンまたはカチオンとは異なり、それらは対応する成長速度定数(すなわち、 $k_p \sim 10^{8-10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)よりはるかに高い拡散制御限界(すなわち、約 $k_p \sim 10^{2-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)に近い速度で再結合および/または不均化する。さらに、古

典型的なラジカル開始剤の遅い分解(すなわち、 $k_d \sim 10^{-4-6} \text{ sec}^{-1}$)のために開始は不完全である。これらは、なぜ古典的なラジカル重合が予測不能な分子量、広い分子量分布、および調節されない構造を有する良く規定されない重合体を生成するかのもとの動力学的理由である。

さらに、同じ動力学的理由により、停止反応を完全に抑制しそしてリビングラジカル重合を得ることは不可能であり、そこでは連鎖分解(停止)反応は存在しない(Szwarc, Nature, 1956, 176, 1168)。それ故、正確にするために、我々は制御または「リビング」ラジカル重合という語は副反応が意味をなさないような方法を記載するものであることを提唱する。従って、例えば分子寸法、分子量分布、組成、トポロジー、官能性などの如き構造的パラメーターはある程度制御することができる。

「リビング」ラジカル法での制御重合体の製造は休止種 $M_n - D$ との急速動的平衡にある成長基 $M_n \cdot$ の低い静止濃度を必要とする：



成長ラジカルに関しては停止反応は第二順序でありそして成長が第一順序である(式(12)および(13)：

$$R_p = d(\ln[M])/dt = k_p[M] \times [P \cdot] \quad (12)$$

$$R_t = -d[P \cdot]/dt = k_t \times [P \cdot]^2 \quad (13)$$

低いフリーラジカル濃度では、停止対成長の割合が減じられる。成長ラジカル $M_n \cdot$ と休止種 $M_n - D$ との間の可逆的交換が急速である場合には、重合度は消費された単量体の濃度対休止連鎖のものの比により予め決めることができ(式(14)、そして分子量分布は狭いままでよい。

$$DP_n = \Delta[M]/[M_n - D] = \Delta[M]/[I]_0 \quad (14)$$

制御ラジカル重合における最近の進歩を実際に上記の $M_n - D$ 反応で説明され

た方式と関連づけることができ、ここでは成長基 $M_n \cdot$ は炭素一、硫黄一、および酸素一集中基であってよい種D(Otsu et al, Macromol. Chem, Rapid Commun., 1982, 127; Otsu et al, Macromolecules, 1992, 25, 5554; Bledzki et al, Makromol. Chem, 1983, 184, 745; Druliner, Macromolecules, 1991

, 24, 6079; 米国特許第4,581,429号; およびGeorges et al, *Macromolecules*, 1993, 26, 2987)、アルキルアルミニウム錯体(Mardare et al, *Macromolecules*, 1994, 27, 645)、および有機コバルトポルフィリン錯体(Wayland, B. B., Pszmik, G., Mukerjee, S. L., Fryd, M. J. *Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 7943)と可逆的に脱活性化された方法で可逆的に反応するものである。(本発明者により発見された)他の方式は縮重転移におけるヨウ化アルキルの使用に基づくものである。

「リビング」ATRPの維持における低濃度の成長ラジカルの存在の意義。Cu(I)/Cu(II)レドックス法により促進されるATRPは古典的なラジカル重合と似ているため、停止反応を完全に排除することができず、それは成長ラジカルに関して第二順序である(式13)。前の章ですでに論じたように、成長ラジカルの濃度が十分低く保たれておりそして成長ラジカルと休止種との間の急速で且つ可逆的な平衡が制定されている場合には(以上の式2を参照のこと)、成長と比した停止の割合を最少にして予測可能な分子量および狭い分子量分布を生ずることができる。実際に、これが「リビング」ATRPの場合である。

表6は、130°Cにおいて1-PECI/CuCl/Bpyを用いて開始されたSt、MMA、およびMAの塊状ATRPにおける90%単量体転化率に関する推定重合時間 $t_{0.9}$ 、その時間で任意の停止反応による休止重合体連鎖の濃度 $[P]_{d.o.9}$ 、自己-開始による重合体連鎖の濃度 $[P]_{self.o.9}$ 、および副反応により発生する未制御重合体連鎖率「UC」を示している。

$$\ln([M]_0/[M]) = \ln(10) = k_p^{app} \times t_{0.90} \quad (15)$$

$$[P]_{i.o.9} = R_i \times t_{0.9} \quad (16)$$

$$[P]_{self.o.9} = R_{self} \times t_{0.9} \quad (17)$$

$$「UC」 = ([P]_{self.o.9} + [P]_{d.o.9}) / \{[R-X]_0 + [P]_{self.o.9} + [P]_{d.o.9}\} \quad (18)$$

表6

130℃において1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)を用いて開始された

St、MMA、およびMAの塊状ATRPにおける

推定 $[P^{\cdot}]$, $t_{0.90}$, $[P]_{d.0.90}$, $[P]_{self.0.90}$ および「UC」

単量体	MA	MMA	St
$[1-PECl]_0$ (mol/l)	0.038	0.038	0.038
$[M]_0$ (mol/l)	11.1	9.36	8.7
$k_p, 130^{\circ}C$ ($M s^{-1}$) ^a	14,100	3170	6870
$k_t, 130^{\circ}C$ ($10^7 s^{-1}$) ^b	1.98	0.31	0.532
$k_p^{app}, 130^{\circ}C$ ($10^{-4} s^{-1}$)	3.14	5.83	1.35
$[P^{\cdot}]$ ($10^{-7} M$) ^a	0.22	1.84	0.19
$t_{0.90}$ (s^{-1})	7300	4000	17100
$[P]_{d.0.90}$ (10^{-4} mol/l)	0.7	4.20	1.22
$[P]_{self.0.90}$ (10^{-3} mol/l)	--	--	1.7
「UC」, %	0.2	1.1	4.5

^a : 表4を参照 ^b : Odian, G. Principles of Polymerization, Wiley-Interscience,

John Wiley & Sons, New York, 1991からのデータ; $\ln k_{t,MA}=23.43-(2671/T)$,

$\ln k_{t,MMA}=18.5-(1432/T)$, $\ln k_{t,St}=17.47-(962/T)$

表6に示されているように、90%単量体転化率では、1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)を130℃において開始剤系として使用する時には、St、MMA、およびMAのATRPでは未制御重合体連鎖の濃度「UC」は全て3%より低い。これはどのようにしてATRPが「リビング」方法で進行するかの理由であるかもしれない。停止速度定数はMAラジカル重合では他の2種の方法より大きい、MAのATRPはStおよびMMAのATRPより良好に制御される。これはMAのATRPにおける成長ラジカルの比較的低い濃度によるためのものである(表6)。

ATRPでの低い多分散の誘発における $R-M_n-X$ と $R-M_n^{\cdot}$ との間の急速交換の存在の意義。低いラジカル濃度(表4-6)では、約 10^{-7} ~ 約 10^{-8} mol/L

の非常に高く且つ未制御の分子量を有する重合体が一般的に見られる。この問題に対処するために、微量の成長ラジカルと大量の休止種との間の可逆的な平衡を制定する必要がある。さらに、(1)開始ラジカルと単量体との間の開始反応並びに(2)成長ラジカルと休止種との間の交換反応の両者が(3)成長ラジカルと単量体との間の成長反応より速い場合には、生ずる重合体の分子量は式(14)により予測することができ、そして低い多分散を有する重合体を得ることができる。

さらに、可逆的な動的交換を用いるいわゆる「リビング」系では、生ずる重合体の多分散は不活性化速度対成長速度の比に大きく依存するという証拠がある(Matyjaszewski, K. Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Polym. Chem. Div.) , 1995, 36(1), 541)。他方では、多くの遷移金属種をラジカル重合における有用な遅延剤または抑制剤として使用できることも示されている(Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p. 1)。例えば、(1)PStおよび CuCl_2 と(2)PMMA・基および CuCl_2 との間の反応速度定数はそれぞれ対応する成長速度定数と比べて 10^4 および 10^3 倍ほど大きい。従って、急速不活性化(捕獲)反応がATRPで得られる低い多分散を説明することができる。

これまでに、Otsu et alは $\text{R-Cl}/\text{Ni}(0)$ 組み合わせ開始剤系が 60°C におけるStおよびMMAの「リビング」ラジカル重合を誘発できることを報告していた(Chem. Express, 1990, 5(10), 801)。しかしながら、Otsu et al の $\text{R-Cl}/\text{Ni}(0)$ 組み合わせ開始剤系は、(1)得られた重合体の分子量が単量体転化率

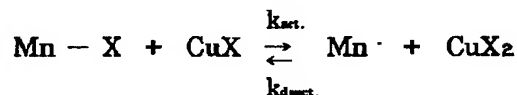
に関して線状に増加せず、(2)開始剤効率が低く(R-Cl を基にして約1%)、そして(3)分子量分布が広く且つ二モデルであるため、完全に正確でないかもしれない。同じ現象は本発明者によっても観察された。それ故、Otsu et al の $\text{R-Cl}/\text{Ni}(0)$ 組み合わせ開始剤系は制御された重合体を与えない。

発表された証拠に基づくと、Otsu et al の $\text{R-Cl}/\text{Ni}(0)$ 組み合わせ開始剤系はBamfordにより開発された開始剤と同様に一般的なレドックス開始剤として作用するようである(Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer

Chemistry, Jenkins, A. D. and Ledwith, A., eds, John Wiley & Sons, London (1974), p. 52; および Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, vol. 3, p. 123を参照)。Otsu et al の系で観察された非常に低い開始剤効率および広い二モデル分子量は、この系において、少量の開始ラジカルがR-ClとNi(0)との間のレドックス反応により生成しそして酸化されたNi種による開始ラジカルの可逆的な不活性化は成長と比較して非効率的であることを示唆している。これは、初期段階における遷移金属で促進されるATRPにおけるR-XとR \cdot との間の急速交換が開始剤効率および分子量分布を制御する重要因子の一つであるという考えを支持することにもなる。

ATRPにおける成長ラジカルの濃度およびR-M_n-XとR-M_n \cdot との間の交換速度に影響する因子。ここに示された結果に基づくと、ATRPにおける成長(開始)ラジカルの濃度およびR-M_n-XとR-M_n \cdot (R \cdot)との間の交換速度に影響する因子を定性的に論じることができる。

成長ラジカルの静止濃度は式(20)に表すことができる：



$$K = k_{\text{act.}} / k_{\text{deact.}} = ([\text{Mn} \cdot] \times [\text{CuX}_2]) / ([\text{Mn} - \text{X}] \times [\text{CuX}]) \\ \approx [\text{Mn} \cdot]^2 / ([\text{R} - \text{X}]_0 \times [\text{CuX}]_0) \quad (19)$$

$$[\text{Mn} \cdot] = \{ (k_{\text{act.}} / k_{\text{deact.}}) \times ([\text{R} - \text{X}]_0 \times [\text{CuX}]_0) \}^{1/2} \quad (20)$$

[R-X]₀および[CuX]₀における増加は成長ラジカルの濃度における増加をもたらす、そしてその結果として重合速度における増加をもたらす(図12)。

式(20)からもわかるように、成長(開始)ラジカルの濃度はそれぞれ活性化および不活性化速度定数と正比例および反比例しており、それは開始剤中のR¹¹ R¹² R¹³基の構造、R-M_n-X中の繰り返し単量体単位の構造、脱離基X、および重合温度に強く依存している(表3、4および5、図9を参照のこと)。

極性に関すると、PMA \cdot とCuCl₂との間の不活性化反応はPstとCuCl₂との間のものより一般的には10倍ほど遅い(すなわち、k_{deact.}Pst / CuCl₂ > k_{deact.}

(Bamford, Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Agarwal, S. L., Russo, S., eds., Pergamon: Oxford, 1991, p.1を参照)。それ故、MAのATRPと比べてStのATRPで見られるラジカルの同様な濃度はPMA-ClとCuClとの間のものより速い(すなわち、 $k_{act, pst, cl} > k_{act, t, PMA, cl}$)。これはPMA-Clと比べて低いPSt-Cl中での結合解離エネルギーと良く一致する(Danen, W. C., in Methods in Free Radical Chemistry, Huyser, E. L. S., ed., Dekker, New York, 1974, vol. 5, p. 1および上記のPoutsmaを参照)。StおよびMAのATRPと比べて高いMMAのATRP中で見られる成長ラジカルの濃度(表4参照)は、重合体状ハロゲン化物PMA-Clおよび成長ラジカルPMMA・の両者における立体障害が不活性化および活性化速度に意義あるほどの影響を与えることを暗示している。

図10および11で見られるように、MAのCl-ATRPと比べて高いMAのBr-ATRP系中のラジカルの静止濃度のために、MAのBr-ATRPにおける重合の方がMAのCl-ATRP中のものよりはるかに速い。しかしながら、多分散はBr-ATRPにおける方がCl-ATRPにおけるものよりはるかに狭い。前の章の論議によると、これはCuBr₂でのフリーラジカルの不活性化の方がCuCl₂でのフリーラジカルの不活性化と比べて速いことを示唆している。Br-ATRPにおける成長ラジカルの濃度がCl-ATRPより大きいため(表5参照)、Brを含有するCu(I)種によるPMA-Brの活性化はClを含有するCu(I)種によるPMA-Clの活性化より速いはずである。これはまた、CuXによるR-XからのXの除去の容易さがBr>Clの順序に従うという事実にも適合する(すなわち、R-X中の結合

解離エネルギーが低くなればなるほど、X原子を分離することが容易になる；全て上記のCurran, Synthesis, in Free Radicals in Synthesis and Biology, およびin Comprehensive Organic Synthesis; Danen; and Poutsmaを参照)。

ハロゲン原子転移(分離)対外側球形電子転移。有機ハロゲン化物を遷移金属化合物と反応させることによるフリーラジカルの発生は2種の機構：ハロゲン原子

転移(図18A)または外側球形電子転移(図18B)を含むかもしれない。前者の方法は炭素-ハロゲン結合解離エネルギーに依存するが、後者は有機ハロゲン化物の反応用の電極電位の関数である(すなわち、 $RX + e \cdot \rightarrow R \cdot + X \cdot$)。

外側球形電子転移法は一般的に $R-X$ 中の脱離原子 X および温度に対してハロゲン原子転移法より敏感でない(Howes et al, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3147; およびその中の参考文献)。以上で論じられたように、ここに示された結果は遷移金属が介在するATRPは $R-X$ 中の脱離基 X 並びに反応温度に対する強い依存性を有する。それ故、この結果はATRPが直接的原子転移法を含むことを示唆している。

或いは、ラジカル $R \cdot$ および $R-M_n \cdot$ から有機ハロゲン化物 $R-X$ および $R-M_n-X$ への可逆的転化は直接的原子転移(Kochi, J. K., *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, 1978, およびその中の参考文献; Asscher, M., Vofsi, D. J. *Chem. Soc., Perkin II*, 1968, 947; 並びにCohen, H., Meyerstein, D. *Inorg. Chem.* 1974, 13, 2434を参照のこと)または有機銅(III)中間体の生成を伴う酸化付加/還元除去(上記のKochi; Orochov, A., Asscher, M., Vofsi D. J. *Chem. Soc., Perkin II*. 1973, 1000; およびMitani, M., Kato, L., Koyama, K. J. *Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6719を参照のこと)を含むかもしれない。一般的には、これらの2つの機構を区別することは難しい。それにもかかわらず、有機銅(III)種はそれらが存在するなら多分単量体と直接反応しないであろう。そうでないなら、タクチシティーに対する何らかの影響が観察されるであろう。

それ故、原子転移ラジカル付加ATRAから原子転移ラジカル重合ATRPへの成功の拡大は $Cu(I)/Cu(II)$ モデルドックス法で示されている。当該方法はアルケン類の「リビング」すなわち制御ラジカル重合を行うための新規な経路を開

くものである。ATRPで見いだされた制御方法は2種の重要な寄与:(1)成長ラジカルの低い静止濃度および(2)成長ラジカルと休止種との間の急速で且つ可逆的な平衡、から生ずる。例えば遷移金属の性質、配位子の構造および性質、重

合条件などの如き多くのパラメーターが「リビング」ATRPの工程に影響を与えるかもしれない。他方では、他の制御重合と同様に、ATRPは種々の特定オーダー重合体の製造用の強力な手段を与えるであろうことが予測される。

本発明の他の特徴は、本発明の説明用に示されているがそれを限定しようとするものではない下記の実施例の記述で明らかになるであろう。

実施例

実施例 1

アラルキル塩化物の1-塩化フェニルエチル(1-PECl)は有効な開始剤であり、遷移金属ハロゲン化物のCuClは2,2'-ビピリジン(bpy)により錯体化されると、有効な塩素原子移動促進剤となる。このモデル開始系は予測される分子量を有し、従来のフリーラジカル重合により得られるよりさらに狭い分子量分布 $M_w/M_n < 1.5$ を有する制御された重合体を提供する。

塩化フェニルエチル、1-PEClは文献の方法により調製された(ランディニ、D. ; ローラ、F. 著、ジャーナル・オブ・有機化学(J. Org. Chem.)、1980、45, 3527)。

典型的な重合はスチレン(St)、1-PECl(単量体に対して0.01mol当量)、CuCl(1-PEClに対して1mol当量)、およびbpy(CuClに対して3mol当量)の赤みがかった茶色の溶液を130°Cで真空下で密封したガラス管に入れて加熱することにより行われた。(僅かに不均質の溶液の赤みがかった茶色は130°Cで30秒以内に形成された。)次に、形成された重合体はTHF(テトラヒドロフラン)中に溶解され、MeOHで沈殿させ(3回)、48時間にわたり真空下で60°Cで濾過され乾燥させた。収率は95%であった。単量体転換95%までに対する数平均分子量 $M_{n, SEC}$ の直線的増加がPMA(ポリアクリル酸メチル)に関して認められた。 $M_{n, SEC}$ の値はサイズ除外クロマトグラフィにより測定され、ポリスチレン基準を使って換算された。

$M_{n, SEC}$ の値は下記の方程式(21) :

$$M_{n, th} = ([M]_0/[1-PECl]_0) \times (MW)_0 \times \text{転換値} \quad (21)$$

により計算された理論値 $M_{n, th}$ に極めて近似である。

$[M]_0$ と $[1-PECl]_0$ はそれぞれ単量体(スチレン)と1-PEClの最初の濃度

を表し、 (M_w) は単量体の分子量である。これらの結果は、1-PEClは有効な開始剤として作用し、鎖の数が一定であることを示している。分子量の分布はかなり狭い($M_w/M_n=1.3-1.45$)。重合時間に対する $\ln([M]_0/[M])$ の直線プロット(例えば、図3)は成長するラジカルの濃度が成長する間は一定であり、終了は有意ではないことを意味している。これらの結果は両方とも無視できるほどのわずかな量の移動と終了を有する“リビング”重合方法を示唆している。

さらに、一連の実験が $[M]_0/[1-PECl]$ の様々な割合で、 $[1-PECl]_0/[CuCl]_0/[bpy]_0$ は一定の割合1:1:3で、130°Cで行われた。図5と同様に、方程式(21)に基づいて、 $M_{n,SEC}$ と計算された $M_{n,th}$ とを比較するグラフが作成された。

分子量の範囲の 3.8×10^3 から 1.05×10^5 g/モルまでにおいて直線のプロットが観察される。直線の勾配は0.93であり、開始剤の高い効能を示している。また得られた重合体全ての多分散は低いままであり、従来のラジカル重合の場合、すなわち $M_w/M_n < 1.5$ よりも値が少ない。これらの結果はまた1-PECl/CuCl/Bpy系で開始された“リビング”重合方法を立証するものである。

表7は様々な実験条件下におけるスチレン重合の結果をまとめている。1-PECl、CuClまたはbpyのない場合は、得られた重合体は分子量が予測できず、また分子量分布は広い範囲にわたり、制御が悪い状態である。

表7

130℃でのスチレン塊状重合の結果

[Si] ₀ (mmol)	転化率 (%)	[1-PECl] ₀ (mmol)	[CuCl] ₀ (mmol)	[bpy] ₀ (mmol)	M _{n,th} [*]	M _{n,sec}	M _w /M _n
4.375	15	0	0	0	0	132,100	1.76
4.375	52	0	0.182	0.54	0	134,700	1.95
4.375	40	0.0528	0.0455	0	3,400	68,700	3.10
4.40	45	0.0528	0	0.135	4,100	76,500	2.10

* 式21により計算された。

実施例 2

アクリル酸単量体、例えばメタクリル酸メチルMMA、アクリル酸メチルMA、アクリル酸ブチルBAなどの制御重合のために同じ開始剤系の1-PECl/CuCl/Bpy(1/1/3)が使用できる。スチレンの単独重合を行うために実施例1で説明されたと同じ方法を使って、スチレンとアクリル酸メチルとのブロック共重合体が生成された(以下実施例参照)。塩素原子末端キャップしたポリスチレン(0.5g、M_n=4000、M_w/M_n=1.45)および2倍の過剰量のアクリル酸メチル(1.0g)を1モル当量のCuClおよび3モル当量のbpy(両方ともポリスチレンに対するもの)の存在下で130℃で加熱したところ、アクリル酸メチルのブロック重合が行われ、所望のポリスチレン-ブチル-ポリアクリル酸メチル・ブロック共重合体が形成された(収率:95%、M_n=13,000、M_w/M_n=1.35)。

考察

有機合成で使用された、遷移金属触媒作用による原子移動ラジカル添加反応(ATRA)について類推すると、ここに提示された結果は図2に示されるメカニズムにより説明できる。本発明の工程は連続的なATRAを伴うようであり、従って、原子移動ラジカル重合(ATRP)と呼ぶことができる。

モデル触媒Cu^IClはCu(I)とCu(II)との間のレドックス反応において塩素原子の担体として作用する。2は窒素配位子をCu^IClに配位結合させることによ

り無機塩の溶解性を増大し、またレドックス平衡の位置に影響を与え、開始剤の $1-PECl$ および不動の物体 P_1-Cl からの塩素抜き取りを容易にして、それぞれ開始ラジカルと成長ラジカルを形成する。ラジカル $R\cdot$ と $P_1\cdot$ を対応するハロゲン化物 $R-Cl$ と P_1-Cl への可逆的転換することは直接的な原子移動反応を伴うかもしれない(Kochi, J. K. *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press: New York, 1978, およびその中の引例: Asscher, M., Vofsi, D. J. *Chem. Soc., Perkin II*, 1968, 947; Cohen, H., Meyerstein, D. *Inorg. Chem.* 1974, 13, 2434) または酸化剤添加/還元性除去で有機銅(III)中間物(Kochi, 上記; Orochov, A., Asscher, M., Vofsi D., J. *Chem. Soc., Perkin II*, 1973, 1000; Mitani, M., Kato, L., Koyama K. K. J. *Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6719)。

もし成長ラジカルの濃度が低く、レドックス反応がラジカルの2分子反応と比べて速いなら、終了反応の程度は最小限にされ、“リビング”工程が得られる。さらに、もし P_1-Cl と $P_1\cdot$ との間の可逆的交換の速度が成長の速度に匹敵するなら、数平均分子量は方程式(21)により限定されるべきであり、分子分布は狭いままであるべきである。

2つの観察から、ATRPにおけるフリーラジカルの関与が立証される。第一に、重合体の立体規則性は典型的なラジカル開始剤により合成されたものに類似している。例えば、 $1-PECl/CuCl/Bpy$ 開始剤系(1:1:3のモル比)を使って130℃で合成されたポリメタクリル酸メチル($M_n=35,400$, $M_w/M_n=1.40$)の規則性は $rr/mr(rm)/mm:53/38/9$ である。これらの値は典型的なラジカル開始剤BPOを使って同じ温度で調製されたポリメタクリル酸メチル(PMMA)の値に極めて近似である。従って、有機銅(III)酸塩物がもし存在するなら、多分直接単量体と反応しないか、さもなければ、立体規則性にいくらかの影響を与えることが期待される。第二に、1.5モル等量のガルビノキシル($1-PECl$ に対して)を添加すると重合を阻害する。ガルビノキシルの存在下で、スチレン重合は18時間以内には全く見られなかった。

重合がかなり速いにもかかわらず終了の割合が低いのは、ラジカル $P_1\cdot$ と Cu

Cl_2 との相互作用の安定化により説明されるかもしれない。単量体は溶剤のケージの中でラジカル $\text{P}_1\cdot$ と反応し、その場合に終了に対する成長の速度定数の割合が溶液中の結合されていないラジカルの場合よりも高い可能性があるかもしれない。

130°Cでスチレンは自己開始により熱で重合する。(Moad, G., Rizzardo, E., Solomo, D. H., Polym. Bull., 1982, 6, 589)。ATRPにおけるこの反応の貢献はむしろ小さい。なぜなら(1) ATRPは速く、(2) 自己開始の相対速度は反応の進行と共にさらに減少するからである。しかし、自己開始の小さな貢献は多分散を $M_w/M_n=1.4$ の範囲まで増大するかもしれず、また分子量を理論的に予測される分子量より僅かに低い値まで減少させるかもしれない。

分子量が単量体の転換と共に直線的に増加する本発明の遷移金属で促進された ATRP は、分子量が転換と共に増加しない遷移金属類により促進された典型的なレドックスラジカル短鎖重合とは非常に異なる(Boutevin, B., Pietrasant

Y., Comprehensive Polymer Science, Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S. 編, Pergamon: Oxford, 1991, Vol. 3, p. 185; Bamford, C. H., Comprehensive Polymer Science, (Supplement), Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S. 編, 1 Pergamon: Oxford, 1991, p. 1)。

結論として、モデルのアルキル塩化物開始剤の 1-PEC1、およびモデルの遷移金属錯体 CuCl/bpy は繰り返し原子移動ラジカル添加によりスチレンを重合し、狭い分子量分布を有する明確な高分子量重合体を生成する。

実施例 3-22について、重合体は下記の2つの方法のいずれか一方により単離された：

- (1) 重合体は THF に溶解され、MeOH において沈殿され(3回)、濾過されて、真空下で乾燥された；または
- (2) 不均一な反応溶液は濾過され、溶剤が真空下で除去された。

溶剤の除去または乾燥は任意に中位の加熱により行うことができる(例えば、25~60°C)。同じ重合体生成物が単離方法に関わらず得られる。

単量体および酢酸エチルは使用前に CaH_2 の上で真空蒸留された。CuClとCuBrは周知の方法により精製された(Nagashima, H.; Ozaki, N.; Ishii, M.; Seki, K.; Washiyama, M.; Itoh, K., J. Org. Chem. 1993, 58, 464; (c) Udding, J. H.; Tuijp, K. J. M.; Van Zanden, M. N. A.; Hiemstra, H.; Speckamp, W. M. J. Org. Chem. 1994, 59, 1993; (c) Seijas et al, Tetrahedron, 1992, 48(9), 1637; (d) Nagashima, H.; Wakamatsu, H.; Ozaki, N.; Ishii, T.; Watanabe, M.; Tajima, T.; Itoh, K. J. Org. Chem. 1992, 57, 1682)。

実施例 3

スチレン(0.9g)、1-塩化フェニルエチル($1 \mu\text{L}$, 7.54×10^{-6} mol)、Cu(I)Cl (7.54×10^{-6} mol)、2,2'-ビピリジン(Bpy; 2.26×10^{-5} モル)を密閉した管の中で130°Cで21.5時間にわたり加熱することによりポリスチレンを調製した。次に、重合反応混合物をTHFに溶解し、メタノールで沈殿させた。沈殿させた重合体を濾過し、溶解・沈殿・濾過の工程をさらに2回繰り返した。得られた重合体を真空下で

60°Cで48時間乾燥させた。

乾燥させた重合体をサイズ除外クロマトグラフィ(SEC)により測定したところ、数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は95,000であり、理論的な数平均分子量 $M_{n, \text{th}}$ の102,000によく一致していた。乾燥した重合体の収率は85%であった。多分散、 M_w/M_n は1.45であった。

実施例 4

重合を100°Cで88時間行った以外は、実施例3に記載の方法によりポリスチレンを調製した。得られた重合体の収率は80%であった。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は93,000であり、理論的な数平均分子量 $M_{n, \text{th}}$ の97,000によく一致していた。得られた重合体の多分散、 M_w/M_n は1.50であった。

実施例 5

0.45gのスチレンと $2.5 \mu\text{L}$ (1.89×10^{-5} モル)の1-PEC1を使用し、Cu(I)Clの代わりに遷移金属としてNi(O) (2.73×10^{-5} mol)を使用し、Bpyの代わりに

配位子として PPh_3 (1.41×10^{-4} mol) を使用した以外は、実施例3の方法を繰り返した。反応は 130°C で12時間行われた。

得られた重合体の収率は85%であった。得られた重合体の数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は189,000 ($M_{n, \text{th}} = 17,600$)、多分散 M_w/M_n は1.70であった。

実施例6

1-PEC1の濃度が 2.26×10^{-5} mol であり、 Cu(I)Cl の代わりに RuCl_2 (2.26×10^{-5} mol) を使用し、Bpyの代わりに PPh_3 (6.78×10^{-5} mol) を使用した以外は、実施例3の方法に従ってポリスチレンを調製した。重合を 130°C で13.5時間行った。得られた重合体の収率は90%であった。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は18,300で、 $M_{n, \text{th}} = 17,900$ に極めてよく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は2.0であった。

実施例7

1-PEC1の代わりに AIBN (1.7×10^{-5} mol) を使用し、 Cu(I)Cl の代わりに Cu(II)Cl_2

(3×10^{-5} mol) を使用し、Bpyは 7×10^{-5} mol のモル量を使用した以外は、実施例3の方法に従ってポリスチレンを調製した。重合を 130°C で5時間行った。得られた重合体の収率は90%であった。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は18,500で、 $M_{n, \text{th}} = 25,000$ に一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.7であった。

実施例8

1-PEC1の代わりに2-クロロプロピオニトリル (3.75×10^{-6} mol) を使用し、 Cu(I)Cl 単独の代わりに Cu(I)Cl と Cu(II)Cl_2 との等量の混合物(それぞれ 3.76×10^{-6} mol) を使用し、Bpyは 1.9×10^{-5} mol のモル量を含む以外は、実施例3の方法に従ってポリスチレンを調製した。重合を 130°C で33時間行った。得られた重合体の収率は80%であった。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は81,500で、 $M_{n, \text{th}} = 95,500$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.4であった。

実施例9

1-PEC1の代わりに塩化ベンジル (3.75×10^{-5} mol) を使用し、 Cu(I)Cl の代わりに FeCl_2 (3.75×10^{-5} mol) を使用し、Bpyの代わりに $(\text{EtO})_3\text{P}$ (1.15×10^{-4} mol)

ol)を使用した以外は、実施例3の方法に従ってポリスチレンを調製した。重合を130℃で5.5時間行った。得られた重合体の収率は85%であった。数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は19,300で、 $M_{n, th} = 21,100$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は3.0であった。

実施例10

1.45gのアクリル酸メチルを使用し、1-P E C lの代わりに α, α' -ジブロモキシレン($4.4 \times 10^{-5} \text{ mol}$)を使用し、Cu(I) C lの代わりにCu(I) Br($8 \times 10^{-5} \text{ mol}$)を使用し、Bpyは $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ のモル量を含む以外は、実施例3の方法に従ってポリアクリル酸メチルを調製した。重合を80℃で36時間行った。得られた重合体の収率は90%であった。数平均分子量 M_n, SEC は31,000で、 $M_n, th = 29,500$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.2であった。

実施例11

0.48gのアクリル酸メチルを使用し、 α, α' -ジブロモキシレンの代わりに2-メチルプロモプロピオネート($1.47 \times 10^{-5} \text{ mol}$)を使用し、Cu(I) Br($1.47 \times 10^{-5} \text{ mol}$)を使用し、Bpyは $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ のモル量を含む以外は、実施例10の方法に従ってポリアクリル酸メチルを調製した。重合を100℃で15時間行った。得られた重合体の収率は95%であった。数平均分子量 M_n, SEC は29,500で、 $M_n, th = 31,000$ に非常によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.15であった。

実施例12

0.5gのメタクリル酸メチルを使用し、溶剤として0.5mlの酢酸エチルを使用し、1-P E C lの代わりに2-エチル・プロモイソブチレート($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$)を使用し、Cu(I) C lの代わりにCu(I) Br($1.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$)を使用し、Bpyは $4.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ のモル量を含む以外は、実施例3の方法に従ってポリメタクリル酸メチルを調製した。重合を100℃で1.5時間行った。得られた重合体の収率は95%であった。数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は20,500で、 $M_n, th = 19,000$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.40であった。

実施例13

スチレンの代わりに0.45gのイソブレンを使用し、1-P E C lを $3.9 \times 10^{-5} \text{ mol}$

使用し、 Cu(I)Cl を 3.9×10^{-5} mol使用し、 Bpy は 1.2×10^{-4} molのモル量を含む以外は、実施例3の方法に従ってポリイソプレンを調製した。重合を 130°C で45時間行った。得られた重合体の収率は80%であった。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は12,700で、 $M_{n, \text{th}} = 9,500$ に一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は2.0であった。

実施例14

開始剤として1- PECl の代わりに0.5gの PSt-Cl ($M_n=4,000$, $M_w/M_n=1.45$)を使用し、単量体として1.0gのアクリル酸メチルを使用し、 Cu(I)Cl は 1.25×10^{-4} molのモル量を使用し、 Bpy は 3.75×10^{-4} molのモル量を含む以外は、実施例3の方法に従って PSt-b-PMA (ポリスチレンービピリジンーポリアクリル酸メチル) ブロッ

ク共重合体を調製した。重合を 130°C で5時間行った。得られた重合体の収率は95%であった。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は13,000で、 $M_{n, \text{th}} = 11,600$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.35であった。

実施例15

PSt-b-PMA-b-PSt (ポリスチレンービピリジンーポリアクリル酸メチルービピリジンーポリスチレン) 3ブロック共重合体を調製した。水コンデンサーと磁気攪拌棒を備えたフラスコのなかに、開始剤の α, α' -ジブロモキシレン (1×10^{-4} mol)、 CuBr (2×10^{-4} mol)を使用し、 Bpy (6×10^{-4} mol)、 MA (3g)および EtOAc (10ml)を加えた。次に、アルゴンを溶液の中で泡立て、得られた溶液を 100°C で18時間加熱した。注射器を使って、1mlの溶液を抜き取り、ガスクロマトグラフィ(GC)およびSECで分析し、単量体の転換と M_n をそれぞれ測定した。 PMA (ポリアクリル酸メチル)が収率100%で得られた。数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は30,500で、 $M_{n, \text{th}} = 30,000$ によく一致しており、 PMA の多分散 M_w/M_n は1.3であった。

この PMA 溶液にスチレン(1g)を加え、混合物を 100°C で18時間加熱した。3ブロック重合体が収率100%で得られた。その数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は42,000で、 $M_{n, \text{th}} = 40,000$ によく一致しており、3ブロック重合体の多分散 M_w/M_n は1.45

であった。

実施例16

開始剤として1-PEClの代わりに0.5gのPMA-Cl($M_n=2,000$, $M_w/M_n=1.30$)を使用し、単量体として1.0gのアクリル酸メチルを使用し、Cu(I)Clは 2.5×10^{-4} molのモル量を使用し、Bpyは 7.5×10^{-4} molのモル量を含む以外は、実施例3の方法に従ってPMA-b-PSt(ポリアクリル酸メチル-ビピリジン-ポリスチレン)ブロック共重合体を調製した。重合を130°Cで10時間行った。得られた重合体の収率は90%であった。数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は11,500で、 $M_{n, th}=11,000$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.29であった。

実施例17

アクリル酸メチルMA(0.48g)とスチレンSt(0.45g)の混合物を共単量体として使用

し、1-PEClの使用量は $3 \mu L$ (2.26×10^{-5} mol)であり、Cu(I)Clの使用量は 2.22×10^{-5} molであり、Bpyは 6.5×10^{-5} molのモル量を含むこと以外は、実施例3の方法に従ってランダム共重合体P(St-co-MA)を調製した。重合は130°Cで5時間にわたり行われた。得られた重合体の収率は95%であった。その数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は39,000で、 $M_{n, th}=39,100$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.45であった。

1H NMRにより測定された組成物は48%のアクリル酸メチルと52%のスチレンを含んでいた。

実施例18

メタクリル酸メチルMMA(0.45g)とスチレンSt(0.45g)の混合物を共単量体として使用し、1-PEClの代わりに1-PEBr($3 \mu L$, 2.2×10^{-5} mol)を使用し、Cu(I)Clの代わりにCu(I)Br(2.0×10^{-5} mol)を使用し、Bpyは 4.5×10^{-5} molのモル量を含むこと以外は、実施例17の方法に従ってランダム共重合体P(St-co-MMA)を調製した。重合は100°Cで14時間にわたり行われた。得られた重合体の収率は90%であった。その数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は38,000で、 $M_{n, th}=36,900$ によく一致していた。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.55であった。

実施例19

1-P E C lの代わりに $C_6(CH_2Br)_6$ (1×10^{-4} mol)を使用し、単量体としてアクリル酸メチルMA (1 ml, 0.96g)を使用し、Cu(I) C lの代わりにCuBr (1.8×10^{-4} mol)を使用し、Bpyは 5.8×10^{-4} molのモル量を含むこと以外は、実施例3の方法に従って6腕の星型ポリアクリル酸メチルPMA重合体を調製した。重合は110°Cで45時間にわたり行われた。得られた重合体の収率は100%であった。数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は9,600で、 $M_{n, th} = 9,600$ と完全に一致した。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は2.0であった。

実施例20

1-P E C lの代わりに $C_6(CH_2Br)_6$ (1.53×10^{-5} mol)を使用した以外は、実施例3の

方法に従って6腕の星型ポリスチレンP St重合体を調製した。得られた重合体の収率は90%であった。その数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は24,100で、 $M_{n, th} = 26,800$ に近似であった。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.25であった。

実施例21

1-P E C lの代わりに2-クロプロピオン酸 (1.74×10^{-5} mol)を使用し、反応が14時間行われた以外は、実施例3の方法に従ってCOOH末端基を有する末端官能性ポリスチレンP St重合体を調製した。得られた重合体の収率は50%であり、その数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は39,600であり、多分散 M_w/M_n は1.45であった。

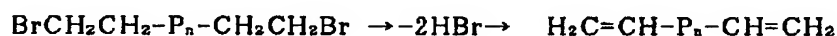
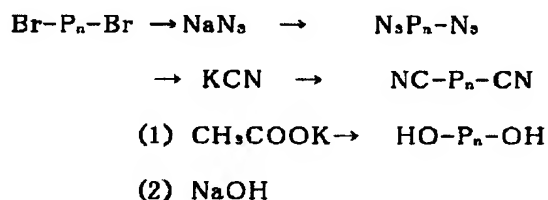
実施例22

1-P E C lの代わりに $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (1×10^{-4} mol)を使用し、0.5gのメタクリル酸メチルMMAを使用し、CuCl (2.00×10^{-4} mol)を使用し、Bpyは 5.2×10^{-4} molのモル量を含むこと以外は、実施例3の方法に従って2個のBr末端基を有する末端缺状ポリメタクリル酸メチルPMMA重合体を酢酸エチル中で100°Cで調製した。8時間後に得られた重合体の収率は100%であった。その数平均分子量 $M_{n, SEC}$ は4,800であり、 $M_{n, th} = 5,000$ に近似であった。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.35であった。

実施例23

実施例22で生成されたBr官能性PMMAのHBr引き抜き(周知の方法による)はオレフィン末端基を有する末端缺状(共)重合体をもたらすことができ、それから第一アルコール末端基を有する末端缺状(共)重合体が連続的な水素硼素化/酸化(周知の方法による)により生成できる。窒素化/還元(周知の用法による)は対応するアミンが末端にくる末端缺状(共)重合体を生成する。

Br末端の末端缺状(共)重合体("Br-P_n-Br")は下記の1工程または2工程において他の基に変換できる:



実施例24

1-PECIの代わりに 0.900×10^{-4} molのCBr₄を使用し、0.5gのスチレンを使用し、 1.5×10^{-4} molのCuClを使用し、 3.2×10^{-4} molのBpyを含有すること以外は、実施例3の方法に従って、2個のBr末端基と2個の中央Br基を有する末端官能性および連鎖内官能性ポリスチレンPStを100°Cで調製した。20時間後に得られた重合体の収率は90%であった。その数平均分子量 $M_{n, \text{SEC}}$ は4,500で、 $M_{n, \text{GPC}} = 5,000$ と一致した。得られた重合体の多分散 M_w/M_n は1.45であった。得られた重合体は実施例23に記載の方法により他の4官能性ポリスチレンのどれにでも転換できる。

CuCl/Bpy以外の遷移金属錯体を使用するスチレンの多数の原子移動ラジカル重合を表8にまとめた。また、CuCl/Bpy以外の遷移金属錯体を使用するメタクリル酸メチルの多数の原子移動ラジカル重合を表9にまとめた。

表 8

CuCl/Bpy以外の遷移金属錯体の存在下におけるSt ATRP

開始剤 M	Mt M	L M	温度 ℃	時間 h	転換	$M_{n,th}$	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
AIBN 0.11M	CuCl ₂ 0.076M	Bpy 0.38	130	3.5h	0.85	7500	6100	2.7
1-PECl 0.075M	FeCl ₃ 0.075	(EtO) ₃ P 0.375	130	5.5	0.85	21100	19300	3.1
1-PECl 0.0075M	CuCl/CuCl ₂ 0.0075M ^a	Bpy 0.038M	130	21	0.80	95500	72500	1.45
AIBN 0.034M	CuCl ₂ 0.06	bpy 0.14	130	21	0.90	25000	18500	1.8
AIBN 0.034			130	21	0.6		54400	4.50
1-PECl 0.044M	RuCl ₃ (PPh ₃) ₃ 0.037M		130	13	0.9	18400	18300	2.2

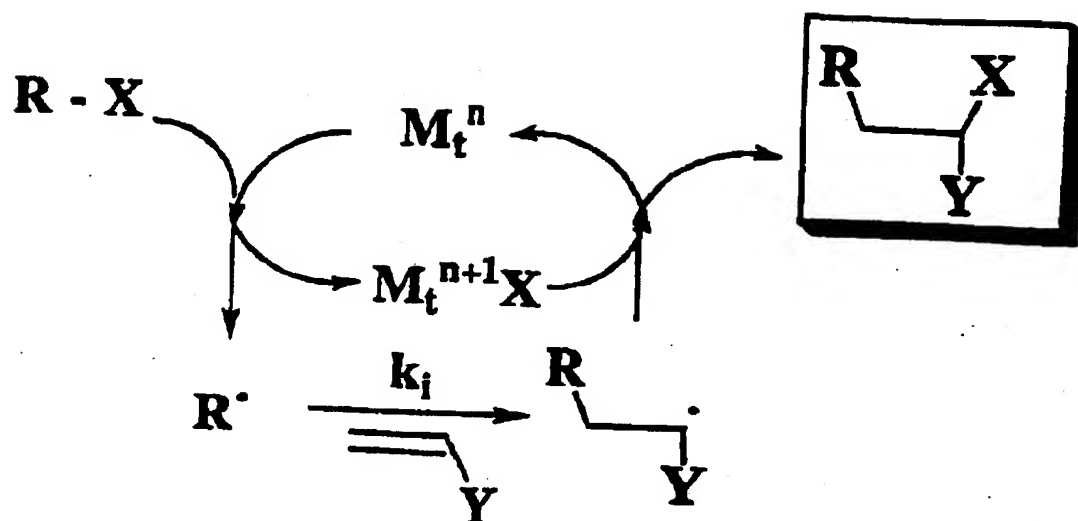
表 9

CuCl/Bpy以外の遷移金属錯体の存在下におけるMMA ATRP

開始剤 M	Mt M	L M	温度 ℃	時間 h	転換	$M_{n,th}$	$M_{n,SEC}$	M_w/M_n
2-CIEPN 0.47M	FeCl ₃ 0.021M	PPh ₃ 0.073	130	5	0.85	8460	63100	2.1
"	FeCl ₃ 0.042	PPh ₃ 0.14	130	5	0.80	8000	65100	1.8
"	FeCl ₃ 0.047	PPh ₃ 0.28	130	5	0.85	8500	38600	1.76
"	FeCl ₃ 0.084	PPh ₃ 0.3	130	5	0.90	8700	71700	2.1

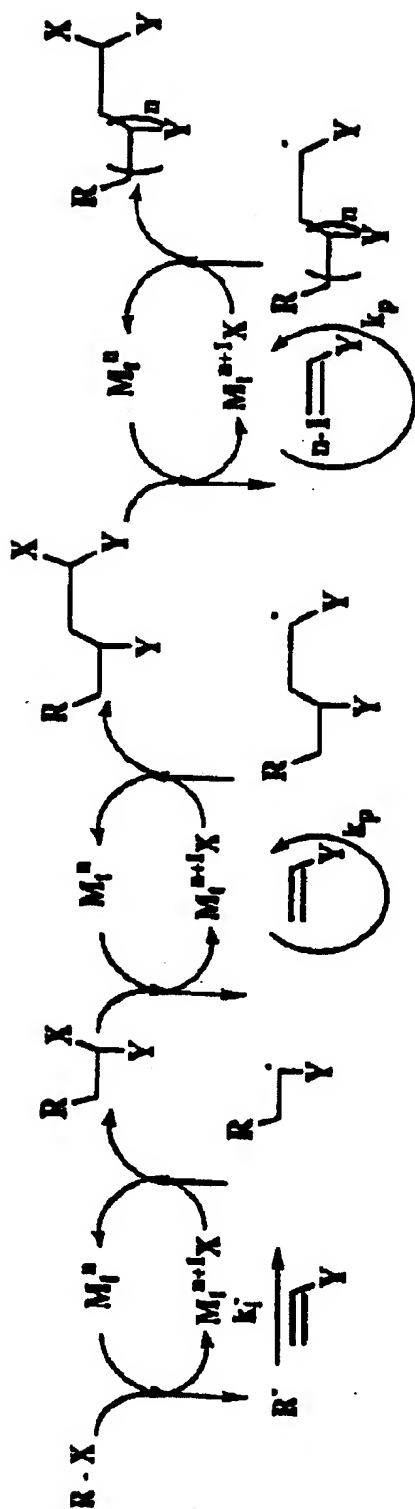
【図1】

FIGURE 1



【図2】

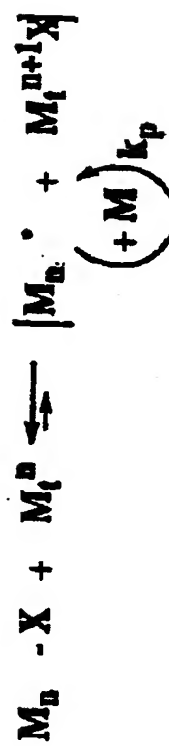
FIGURE 2



開始

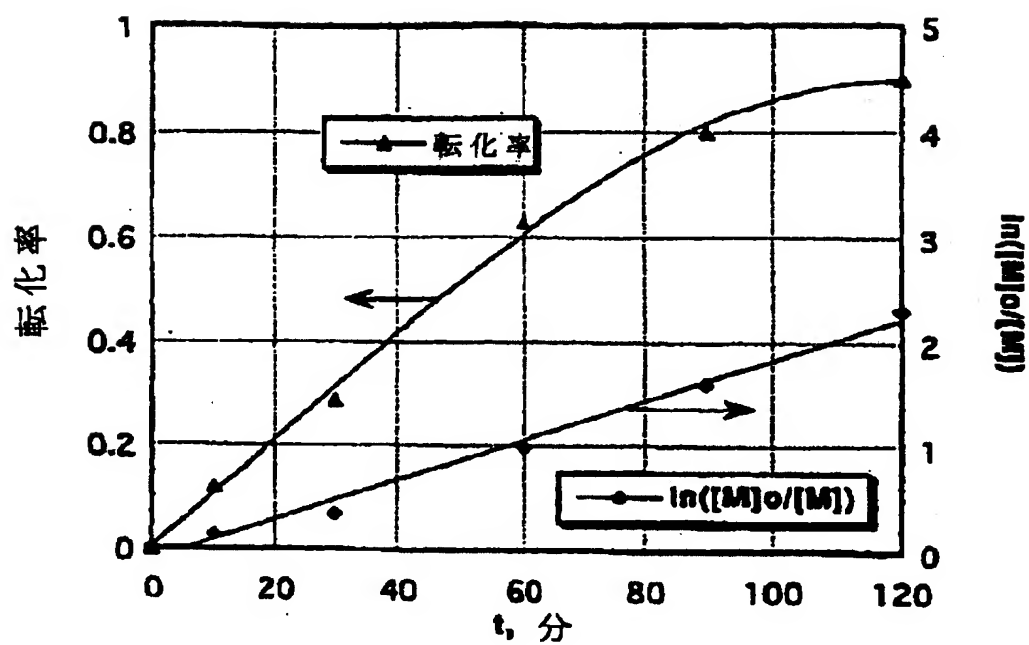


増殖



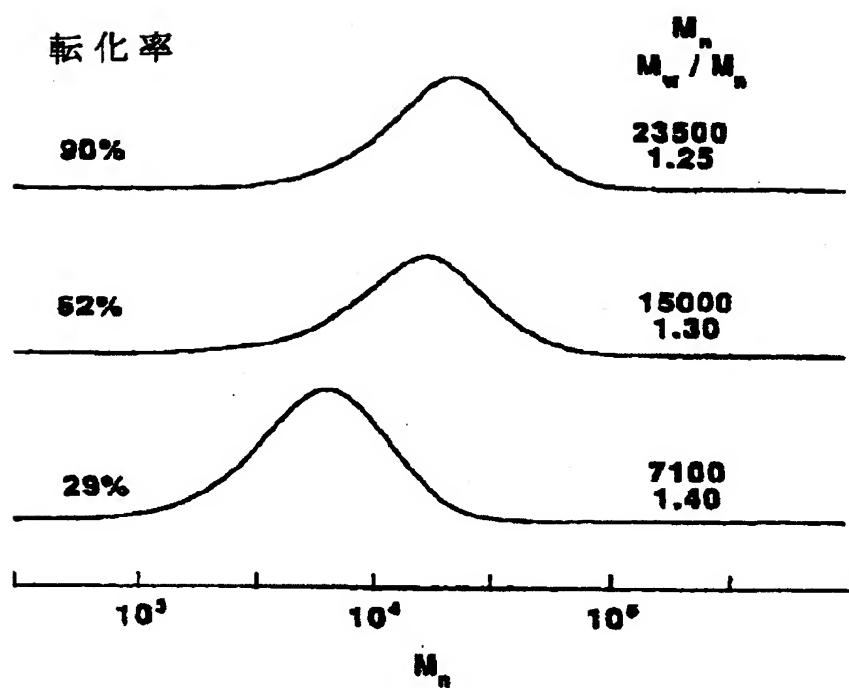
【图3】

FIGURE 3



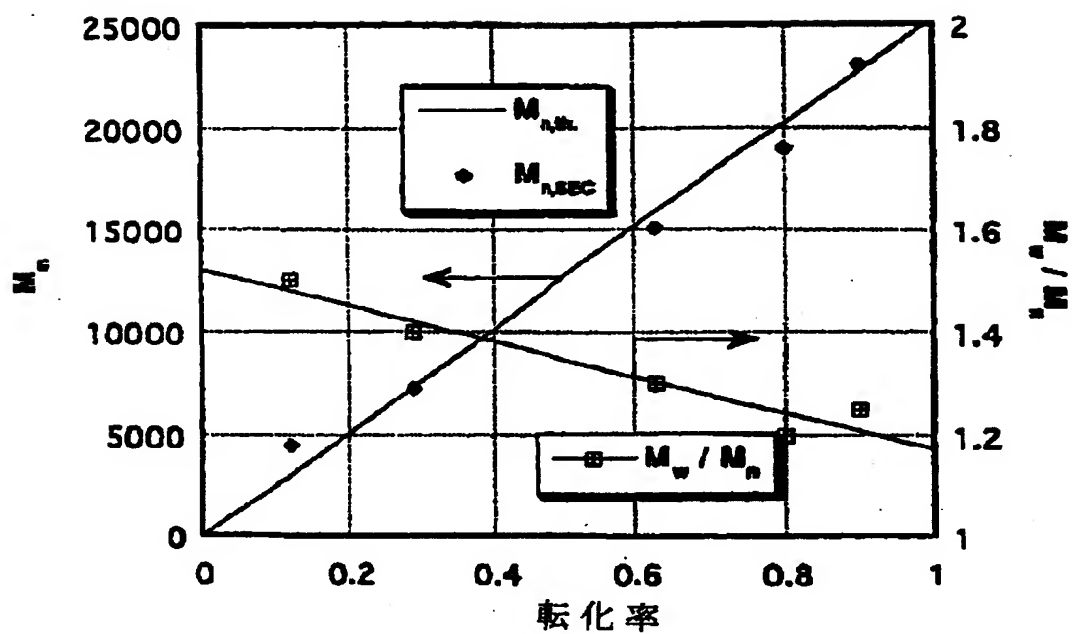
【図4】

FIGURE 4



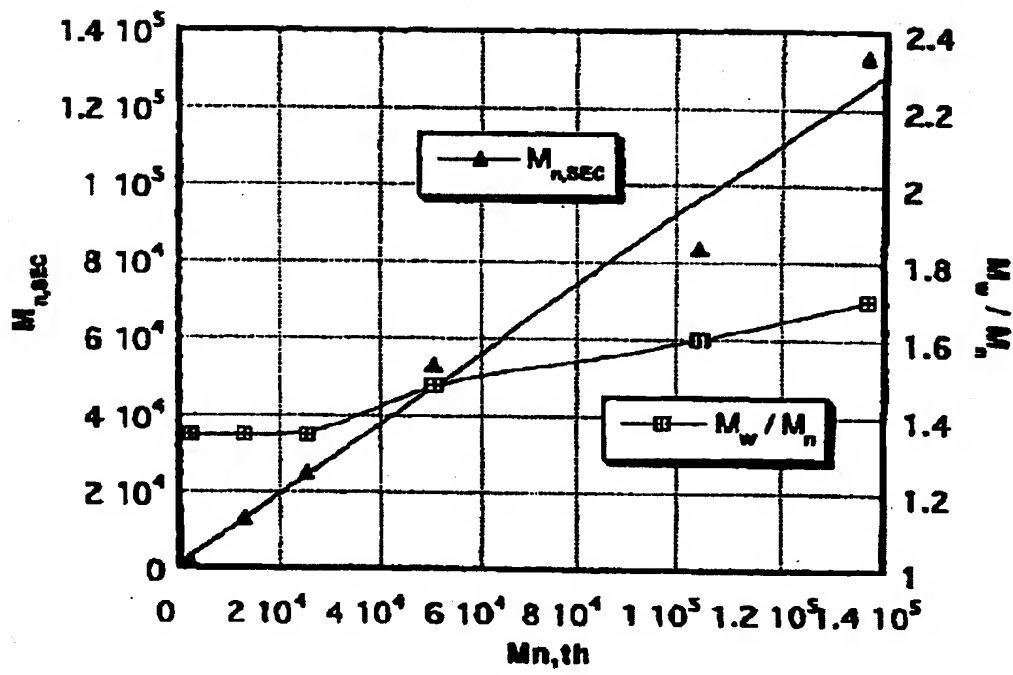
【図5】

FIGURE 5



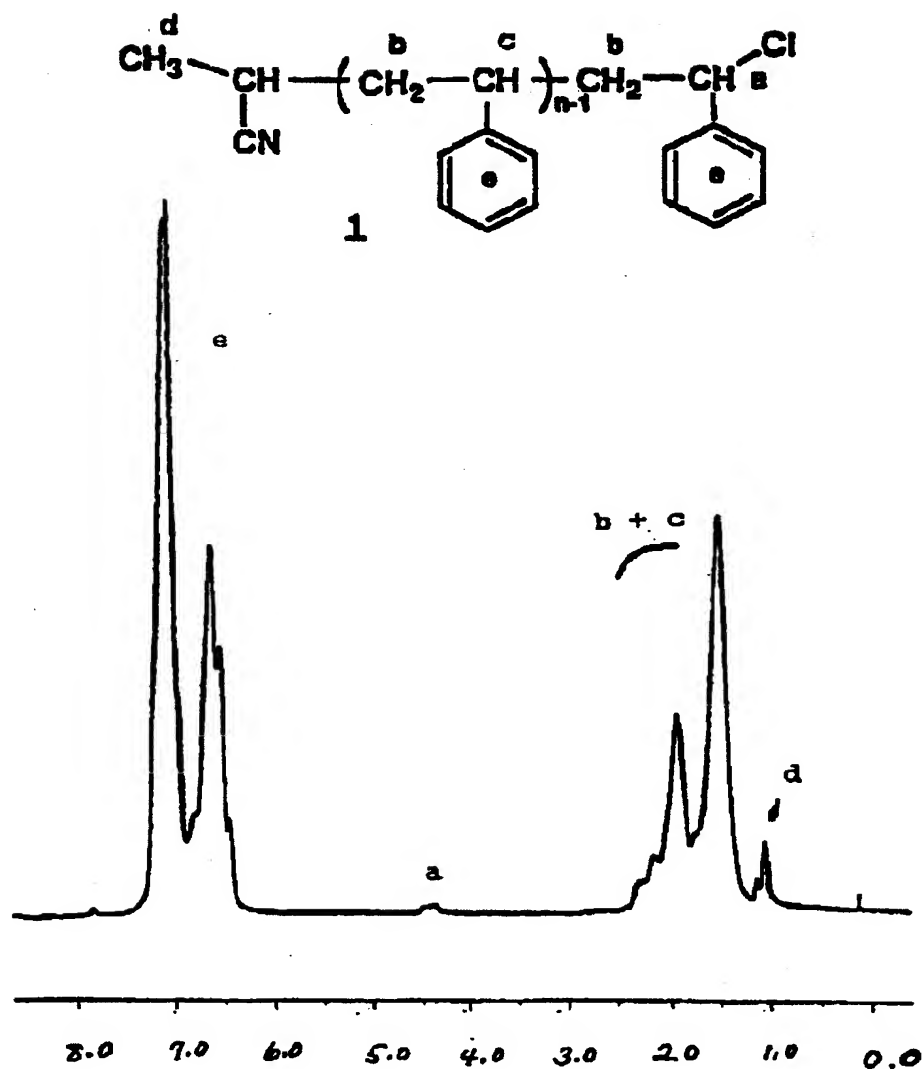
【图6】

FIGURE 6



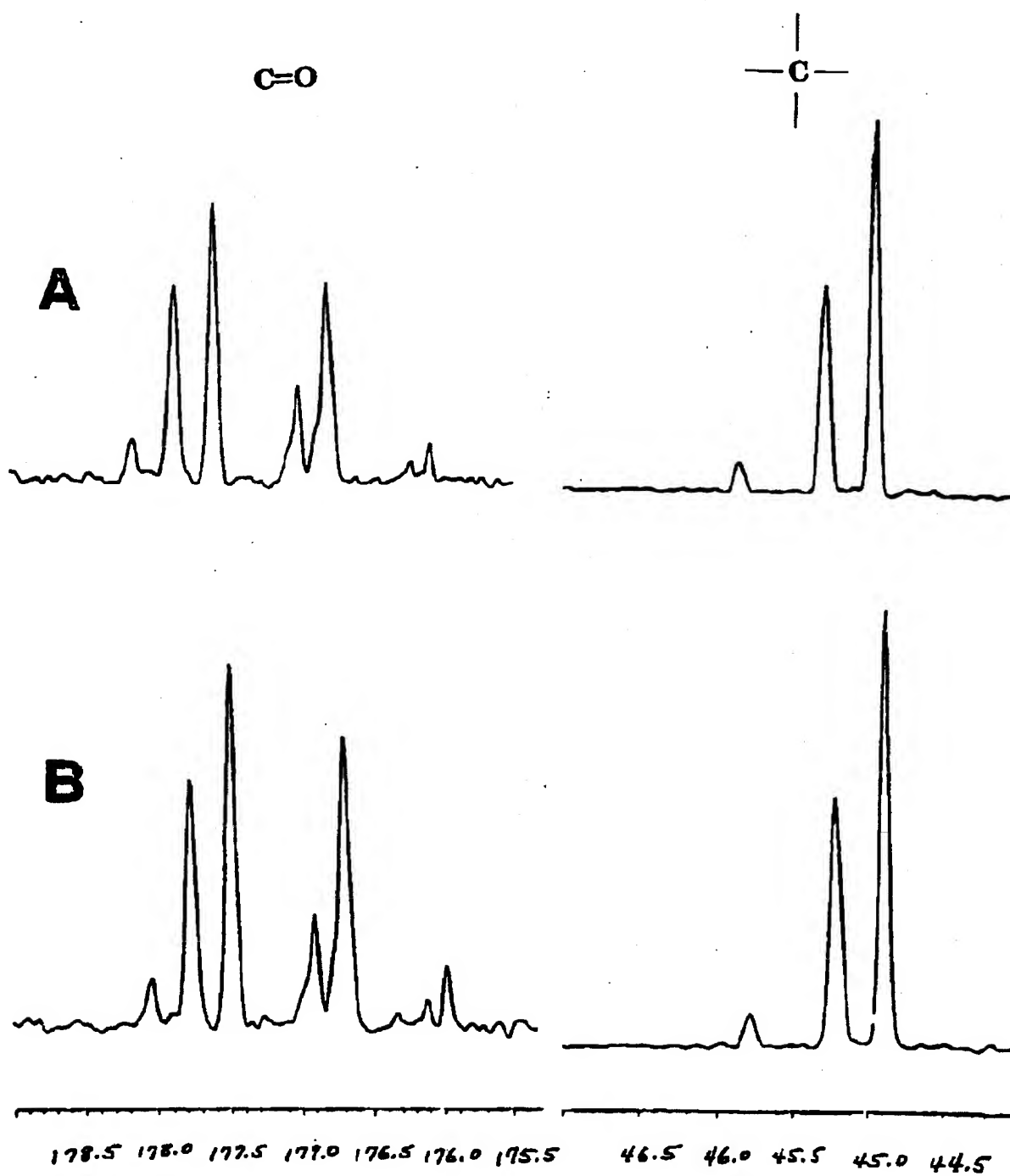
【図7】

FIGURE 7



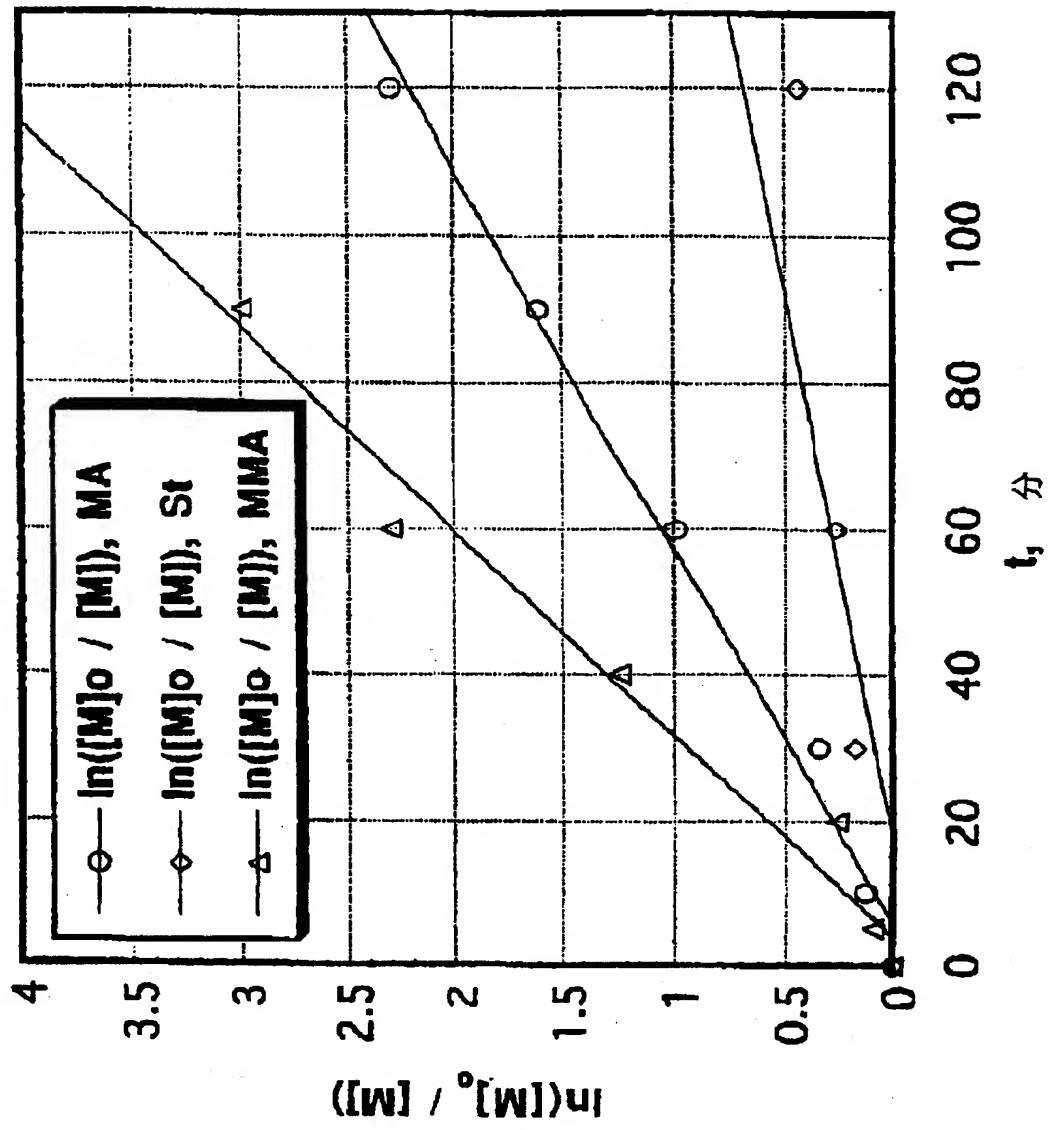
【图8】

FIGURE 8



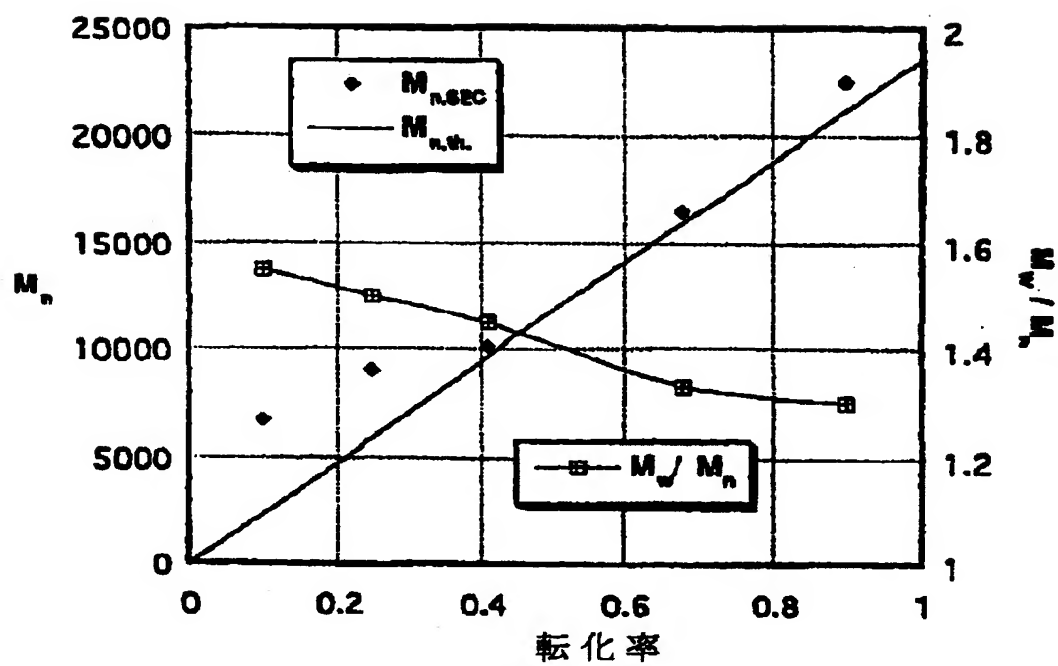
【图9】

FIGURE 9



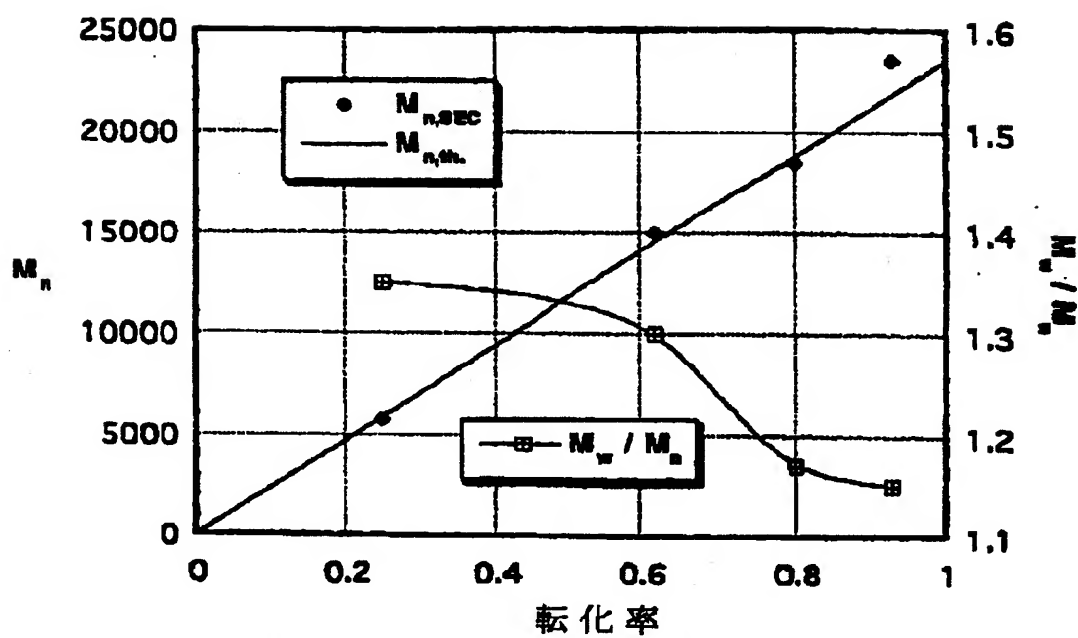
【図10】

FIGURE 10



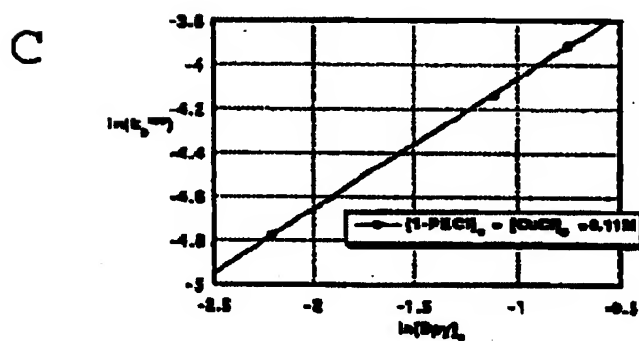
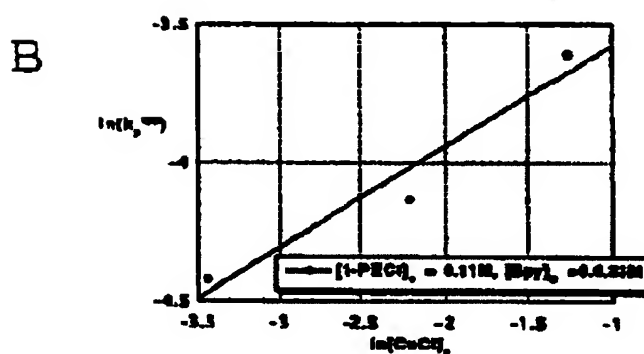
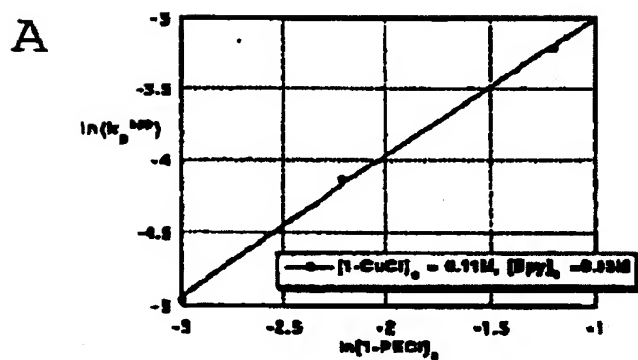
【図11】

FIGURE 11



【图12】

FIGURE 12



【図13】

FIGURE 13

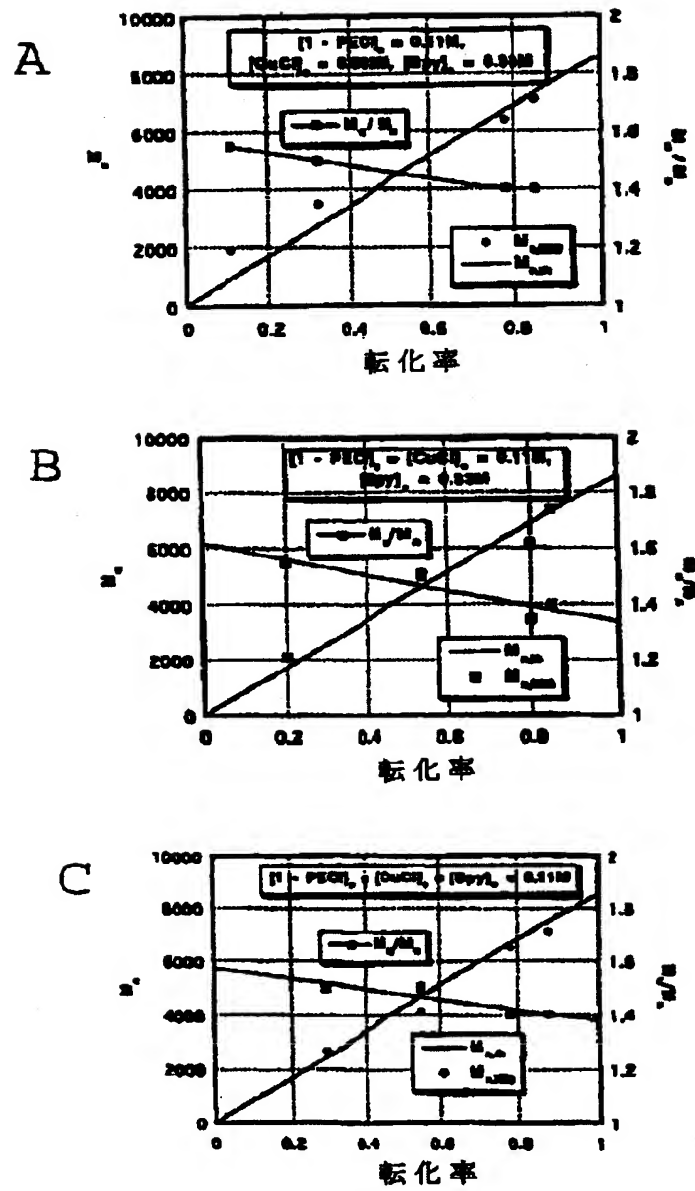
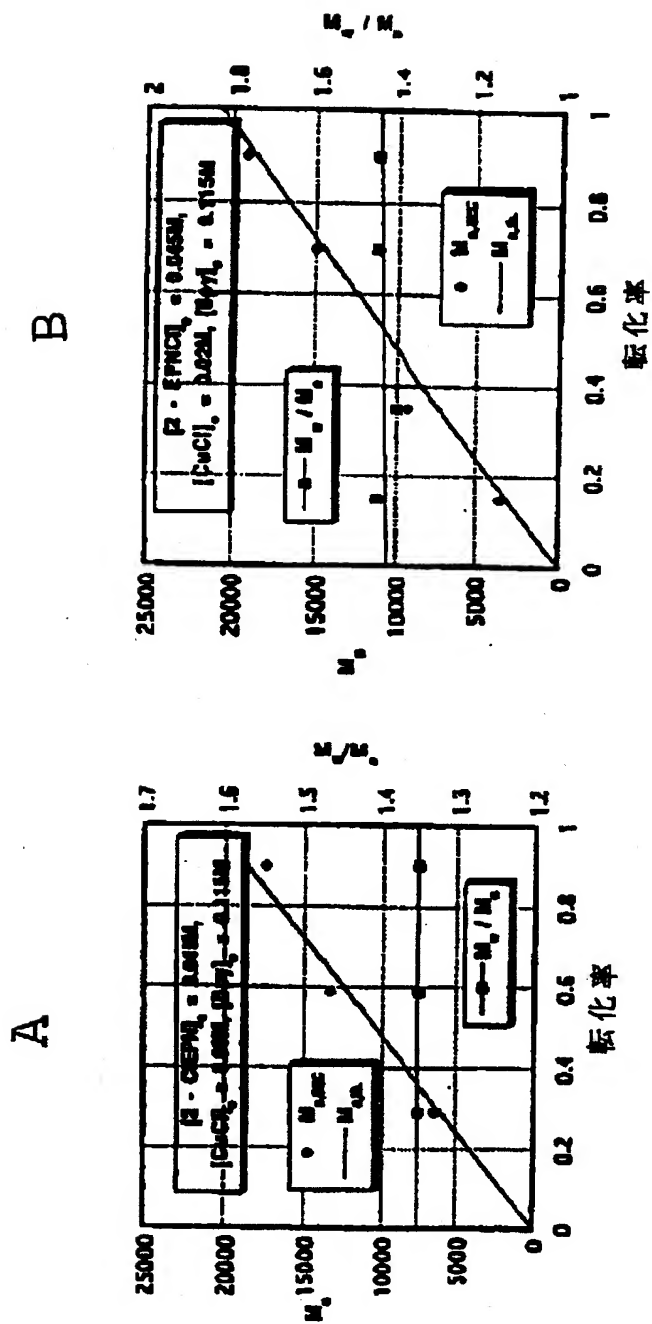


FIGURE 14

【图 14】

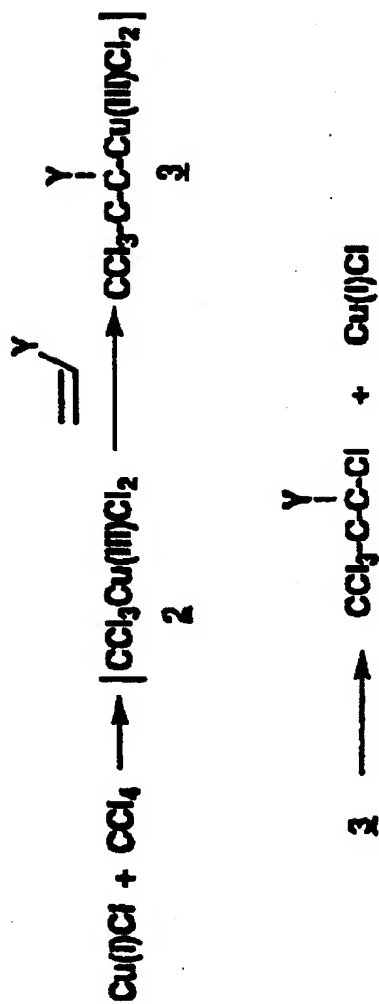
(92)

特表平 10-509475



【图15】

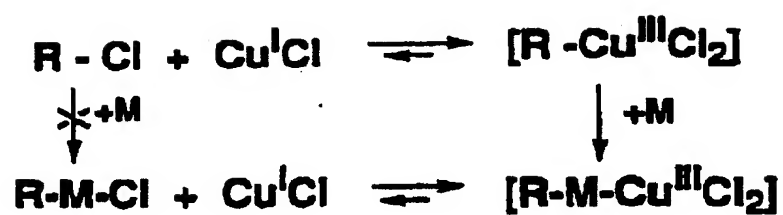
FIGURE 15



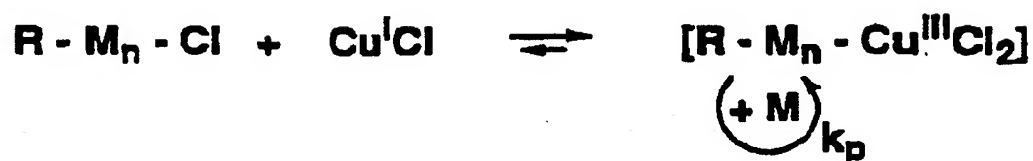
【図16】

FIGURE 16

開始



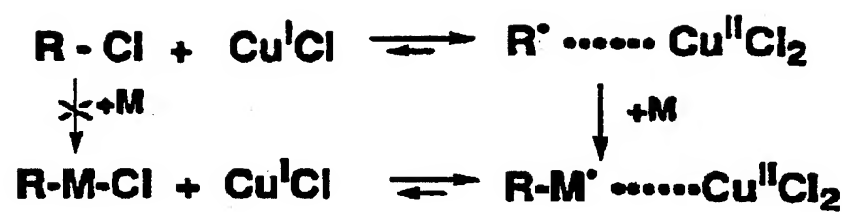
増殖



【図17】

FIGURE 17

開始



増殖



【图 18】

FIGURE 18A



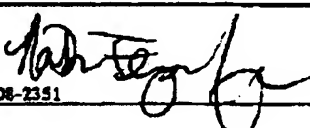
FIGURE 18B



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/03302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC(6) : C08F 297/00, 4/40, 4/44		
US CL : Please See Extra Sheet.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
U.S. : 525/272, 267, 276, 280, 302, 306, 314; 526/172, 183, 250, 255, 259, 319, 329.7, 335		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
NONE		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
NONE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5,312,871 A (MARDARE ET AL.) 17 May 1994 (17.05.94).	1-14
A	US, 4,728,706 A (FARNHAM ET AL.) 01 March 1988 (01.03.88).	1-14
A	MARDARE, D. et al. Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate. Macromolecules. 1994, Vol. 27, pages 645-649.	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family	
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 JUNE 1996		02 JUL 1996
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231		Authorized officer
Facsimile No. (703) 305-3230		JEFFREY T. SMITH 
		Telephone No. (703) 308-2351

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US96/03302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

US CL :

525/272, 267, 276, 280, 302, 308, 314; 526/172, 183, 250, 255, 259, 319, 329.7, 335

BOX I. OBSERVATIONS WHERE CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE

2. Where no meaningful search could be carried out, specifically:

The claims were found to be unsearchable because the structural formula(s) employed to define the invention is/are indefinite. It cannot be determined whether the formula (claim 15) represents one or three different polymers. Furthermore, the repeating group of line 3 of the formula is indefinite because the determination as to the repeating functionality is not defined.

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN

(72)発明者 マティヤスゼウスキー, クルズイスゾフ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15213
ピッツバーグ フィフス アヴェニュー
4400 デパートメント オブ ケミストリ
カーネギーメロン ユニヴァーシティ
ー

(72)発明者 ワン, チンーシャン
アメリカ合衆国 イリノイ 60563 ナパーヴィル
ウェスターミニスター ドライヴ #106 1611